

**MATERIAŁY MOF, NOWA RODZINA  
SIT MOLEKULARNYCH O NIEZWYKŁYCH  
WŁAŚCIWOŚCIACH I MOŻLIWOŚCIACH  
ZASTOSOWAŃ**

**MOF MATERIALS, THE NEW FAMILY  
OF THE MOLECULAR SIEVES WITH EXCEPTIONAL  
PROPERTIES AND POSSIBLE APPLICATIONS**

**Patryk Florczak, Ewa Janiszewska, Kamila Kędzierska,  
Stanisław Kowalak**

*Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,  
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań  
e-mail: patryk84@amu.edu.pl*

---

Abstract

1. Rozwój sit molekularnych; 1.1. Nieorganiczne sita molekularne; 1.2. Materiały hybrydowe organiczno-nieorganiczne; 1.2.1. Polimery koordynacyjne (ang. *CPS-Coordination Polymers*); 1.2.2. Związki metaloorganiczne typu MOF (ang. *Metal Organic Framework*)
2. Budowa chemiczna; 2.1. Kationy metali; 2.1.2. Ligandy
3. Najważniejsze struktury
4. Metody syntezy
5. Modyfikacje materiałów MOF po zakończonej syntezy; 5.1. Niekowalencyjne modyfikacje; 5.2. Modyfikacje wykorzystujące oddziaływania koordynacyjne metal-ligand; 5.3. PSM w oparciu o wiązania kowalencyjne; 5.4. Tandemowa PSM; 5.5. Modyfikacja poprzez protonację materiałów MOF; 5.6. Dotowanie materiałów MOF metalami
6. Właściwości
7. Zastosowania; 7.1. Magazynowanie gazów; 7.2. Rozdzielanie gazów; 7.3. Kataliza; 7.4. Biozastosowania; 7.5. Luminescencja; 7.6. Sensory

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---



**Mgr Patryk Florczak** ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracę magisterską wykonywał w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej. W pracy tej zajmował się epoksydacją propenu przy użyciu katalizatorów – mezoporowatych sit molekularnych MCM-41 modyfikowanych jonami metali przejściowych. Od 2008 roku jest doktorantem w Zakładzie Technologii Chemicznej. Jego zainteresowania naukowe obejmują syntezę, charakterystykę organiczno-nieorganicznych sit molekularnych MOF. Bada ich potencjalne wykorzystanie jako heterogenicznych katalizatorów w procesach łagodnego utleniania w fazie ciekłej.



**Dr Ewa Janiszewska** urodziła się w 1975 roku w Szamocinie. W roku 1999 ukończyła studia chemiczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracę doktorską z tytułowaną „Synteza i właściwości katalityczne krystalicznych cynkokrzemowych sit molekularnych” obroniła w 2003 roku. Aktualnie jest adiunktem na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, gdzie zajmuje się badaniami dotyczącymi syntezy, modyfikacji, charakteryzacji oraz zastosowań (głównie katalitycznych) nowych sit molekularnych.



**Kamila Kędzierska** urodziła się w 1987 roku w Poznaniu. Studiuje na kierunku Chemia podstawowa ze specjalizacją Technologia Chemiczna na Wydziale Chemicznym w Poznaniu, gdzie obecnie pod kierownictwem prof. dr hab. Stanisława Kowalaka zajmując się materiałami typu MOF. Tematyka ta jest ściśle związana z wykonywaną pracą magisterską. Realizowała również projekt badawczy: „Alkaline treatment of iron containing MFI (ZSM-5) zeolites to study the influence of the iron speciation” w ramach wymiany studenckiej „Erasmus” (Erlangen-Niemcy) pod kierownictwem prof. dr Wilhelma Schwiegera. Jest współautorką trzech abstraktów pokonferencyjnych.



**Prof. dr hab. Stanisław Kowalak** ukończył studia chemiczne na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, w 1968 roku. W tej samej uczelni uzyskał kolejne stopnie naukowe. Obecnie jest profesorem zwyczajnym.

Zajmuje się głównie syntezą, modyfikacją i zastosowaniami (przede wszystkim katalitycznymi) zeolitów oraz innych sit molekularnych. Odbił szereg staży naukowych w uniwersytetach europejskich i amerykańskich i prowadzi szeroką współpracę z licznymi ośrodkami naukowymi w kraju i zagranicą, a także z firmami przemysłowymi. Jest autorem około 150 publikacji i kilkunastu patentów. Należał do założycieli Polskiego Towarzystwa Zeolitowego i pełnił funkcję prezesa. Obecnie jest członkiem PTZ oraz International Zeolite Association.

---

**ABSTRACT**

The metal organic frameworks (MOFs) are a novel group of molecular sieves discovered in the last decade of the twentieth century. Most of conventional molecular sieves such as microporous zeolites and zeolite-like materials, ordered mesoporous materials (M41S) are typical inorganic compounds. Although their synthesis often involves an assistance of organic compounds acting as structure directing agents and organic solvents are sometimes applied during their crystallization, the organics are always removed from resulted products (mainly by calcinations). The MOFs are crystalline materials build of metal ions or ion clusters coordinatively bonded with organic segments (linkers) that form porous (one-, two-, or three-dimensional) structures. The various coordination number of selected metal and the nature of organic linkers allow to prepare a great variety of structures with different properties. The inorganic components comprise a great variety of transition (e.g. Zn, Cu, Fe, rare earths) and base metal (e.g. Al) cations of different valence. The organic linkers are functionalized compounds containing O, N, P, S atoms (i.e. carboxylates, phosphonates, sulfonates, cyanides, amines, imidazoles) enable to chelate the inorganic cations. The organic subunits can be additionally modified by substitution of other functional groups (halogens, hydroxyls, aminogroups).

The MOF materials are mostly prepared similarly as zeolitic materials by crystallization in solvothermal conditions. The solvents (water or organic compounds) can play a role of templates, although sometimes additional structure directing agents are admitted into the initial mixtures. The crystallization is always conducted in moderate temperatures (20–200°C). After removal of solvents well ordered pore systems are available for selective adsorption and for other applications. The thermal stability of this family of molecular sieves is obviously lower than that of inorganic materials, but most of them can withstand heating at 350–400°C, which still makes them suitable for variety of potential applications.

The adsorption properties of MOFs makes them very appealing for practical application. The recorded surface areas of some types are overwhelming and they surpass 5000 m<sup>2</sup>/g. The high adsorption capacity is very promising for storage of fuels (natural gas, hydrogen) or waste gases (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) as well as for their separation. The great and very fast growing variety of structures and chemical compositions brings also a hope to use them as efficient catalysts. The metal segments, functional groups in organic blocks as well as occluded or encapsulated species can play a role of catalytically active sites. The MOF materials can be also applied as matrices for sensors, pigments, and microelectronic or optical devices.

**Keywords:** organic-inorganic molecular sieves, MOF, structure, synthesis, properties, applications

**Słowa kluczowe:** organiczno-nieorganiczne sita molekularne, MOF, budowa, synteza, właściwości, zastosowania

---

---

## 1. ROZWÓJ SIT MOLEKULARNYCH

### 1.1. NIEORGANICZNE SITA MOLEKULARNE

Pojęcie „sita molekularne” obejmuje obecnie wielką liczbę materiałów o bardzo różnych strukturach i różnorodnym składzie chemicznym. Jednak w 1932 r., kiedy termin ten został wprowadzony przez McBaina [1], zeolity naturalne były praktycznie jedynym spektakularnym ich przykładem.

Historia zeolitów rozpoczęła się w 1756 roku, kiedy to szwedzki mineralog Cronstedt odkrył pierwszy minerał zeolitowy – stylbit. Nazwał go zeolitem (gr. *Zeolithos* – wrzący kamień), gdyż podczas ogrzewania wydzielająca się woda sprawiała wrażenie wrzenia [2]. Zeolity wzbudziły poważne zainteresowanie dopiero w XX wieku. Prof. Barrer uważany za twórcę nowoczesnej chemii zeolitów rozpoczął ich badanie w latach 30., a w roku 1948 dokonał pierwszej w pełni udokumentowanej syntezy zeolitów syntetycznych [3]. Syntetycznymi zeolitami zainteresowały się koncerny przemysłowe (Union Carbide), które szeroko rozwinęły badania nad ich syntezą oraz przemysłowymi zastosowaniami. Uzyskano między innymi analogii rzadko spotykanego minerału fojazytu (zeolity X i Y), a także zeolitu A niemającego odpowiednika naturalnego [4]. Kolejnym kamieniem milowym w historii zeolitów była synteza zeolitów przy użyciu organicznych kationów alkiloamonioowych [5]. Okazało się, że udział związków organicznych w mieszaninie początkowej może wpływać na kierunek krystalizacji i wkrótce uzyskano serię nowych struktur zeolitowych o niewiarygodnie wówczas wysokich modułach krzemowych (ZSM-5 [6], Beta [7]) w tym również „zeolitową” krzemionkę (silikalit) [8]. Użycie czynników kierujących krystalizację (ang. *templating agents*) pozwoliło także uzyskać materiały zeolito-podobne zawierające inne atomy szkieletowe niż krzem i glin (metalokrzemiany, germaniany, itd.). Szczególnie owocnym było odkrycie przez Flanigen [9] krystalicznych, mikroporowatych fosforanów glinu, które przy jednakowej stechiometrii tworzą kilkadziesiąt struktur identycznych lub analogicznych do znanych struktur zeolitowych. Poszczególne struktury mogą być tworzone przy użyciu odpowiednich „templatów” i warunków krystalizacji. Materiały  $\text{AlPO}_4$  wprawdzie nie zawierają kationów i nie mogą być modyfikowane poprzez wymianę jonową, lecz łatwiej od glinokrzemianowych zeolitów poddają się substytucji izomorficznej atomów szkieletowych ( $\text{MeAPO}$ ,  $\text{SAPO}$ ,  $\text{ELAPO}$ ) [2]. Materiały  $\text{AlPO}_4$  były również pierwszymi sitami molekularnymi zawierającymi otwory sorpcyjne utworzone z pierścieni atomów szkieletowych, większe niż 12-członowe (np. 14-członowe  $\text{AlPO-8}$  [9], 18-członowe  $\text{VPI-5}$  [10]). Przekroczona została granica średnicy porów 1 nm, co budziło nadzieję uzyskania krystalicznych, mezoporowatych sit molekularnych. Materiały takie zostały odkryte na początku lat 90. w laboratoriach koncernu Mobil [11] oraz koncernu Toyota [12]. Materiały te otrzymywane były podobnie do hydrotermalnych syntez zeolitów, a czynnikami porotwórczymi były zwykle micelarne rozwozy surfaktantów lub kopolimery blokowe. Struktura tych materiałów

była całkowicie amorficzna, a elementem uporządkowania były jednolite kanały lub komory adsorpcyjne. Duże szanse aplikacyjne w selektywnej adsorpcji dużych cząsteczek, jako matrycy do zakotwiczenia określonych cząsteczek (np. leków, chromoforów, sensorów), a zwłaszcza w procesach katalitycznych wiązano z rozmiarem ich porów i wysoką powierzchnią właściwą.

Pod koniec ubiegłego wieku pojawiły się także materiały, w których fragmenty organiczne nie były jedynie pozaszkieletowymi kationami, bądź szablonami, przejściowo stosowanymi podczas syntezy lecz stanowiły integralną część sieci materiałów nieorganiczno-organiczných. Materiałami takimi są ZOL (ang. *Zeolite materials containing an Organic group as Lattice*) [13–15] oraz PMO (ang. *Periodic Mesoporous Organosilicas*) [16, 17], w których tetraedry krzemianowe podstawione są różnorodnymi grupami organicznymi (np. metylenowe, fenyłowe). Należą do nich również gwałtownie rosnąca rodzina materiałów MOF.

## 1.2. MATERIAŁY HYBRYDOWE ORGANICZNO-NIEORGANICZNE

### 1.2.1. Polimery koordynacyjne (ang. *CPs-Coordination Polymers*)

Do najważniejszych uporządkowanych, porowatych materiałów nieorganiczno – organiczných należą polimery koordynacyjne (ang. *CPs-Coordination Polymers*) w tym głównie związki metaloorganiczne typu MOF (ang. *Metal Organic Framework*). Często oba terminy używane są zamiennie, jednak dąży się do usystematyzowania tych nazw i wyodrębnienia obu klas odpowiednich związków.

Pierwsza koordynacyjna struktura krystaliczna o wzorze chemicznym  $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)\text{C}_6\text{H}_6$  została odkryta przez Hofmann'a i Küspert'a w 1897 roku [18, 19]. Jej krystaliczność została potwierdzona w 1954 roku przez zespół Powella (XRD) [20]. Struktura ta posiada kwadratową sieć tworzoną przez atomy Ni i grupy funkcyjne –CN, a w jej kanałach enkapsulowany jest benzen<sup>20</sup>. Ni jest połączony wiązaniem koordynacyjnym z grupami funkcyjnymi –CN tworząc w ten sposób dwuwymiarowe warstwy, które są równoległe rozmieszczone względem siebie. W każdej warstwie znajdują się grupy aminowe, które skierowane są w kierunku sąsiednich warstw, tworząc serię pustych przestrzeni, w których znajdują się cząsteczki benzenu.

Termin „polimery koordynacyjne” został wprowadzony przez Bailara w 1964 roku [21], który zwrócił uwagę na ich podobieństwo do klasycznych polimerów organiczných, mimo widocznych istotnych różnic. Polimery organiczne są makromolekułami zbudowanymi z monomerów lub oligomerów (o określonej masie cząsteczkowej) połączonych poprzez wiązania kowalencyjne. Natomiast CPs składają się z jonów metali połączonych ligandami organicznymi. Te połączone jednostki metalo-organiczne tworzą struktury wielowymiarowe, zawierające układ oddziaływań kowalencyjnych i koordynacyjnych [22]. W przeciwieństwie do większości

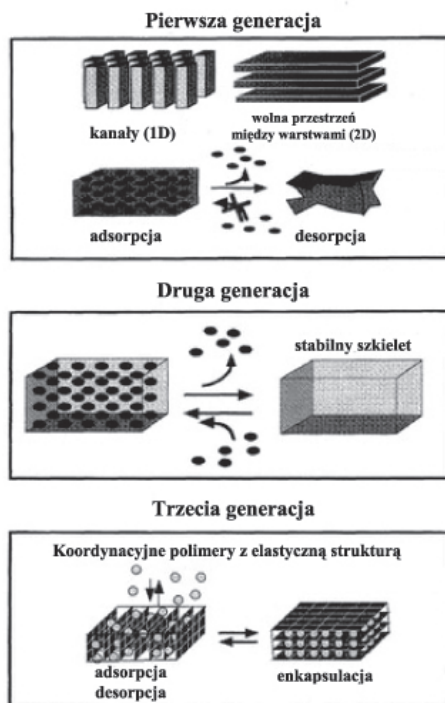
polimerów wykazują one struktury krystaliczne i powstają na innej drodze niż typowa polimeryzacja. Szkielet krystaliczny tych materiałów często jest obdarzony ładunkiem, a jony kompensujące znajdują się w systemie utworzonych porów. Wśród koordynacyjnych polimerów znajdują się także materiały amorficzne, jak również nieporowate.

W 1965 roku ukazała się publikacja Tomića [23, 24] dotycząca koordynacyjnych polimerów, które można zaliczyć do supramolekularnych polimerów. Do syntezy tych materiałów użyto jonów takich metali jak: Zn, Ni, Fe, Al, Th, U oraz polikarboksyłowych kwasów aromatycznych jako łączników organicznych. Jednakże materiały te w tamtym okresie nie wzbudziły większego zainteresowania.

### 1.2.2. ZWIĄZKI METALOORGANICZNE TYPU MOF (ang. *Metal Organic Framework*)

Pierwsze prace wyraźnie podkreślające tworzenie się sieci metalo-organicznej opublikowane były przez Zaworotko [25] i Yaghi'ego [26] w roku 1995. Wkrótce potem Kitagawa [27] przedstawił możliwość zastosowania otrzymanych materiałów MOF do adsorpcji gazów. Termin MOF został wprowadzony przez Yaghi'ego w 1999 roku [28]. Niezwykle dynamiczny rozwój badań nad tą nową rodziną sit molekularnych przejawia się prezentacją wielkiej liczby nowych materiałów oraz opisu ich struktur i właściwości (około 1000 publikacji rocznie). Obecnie liczbę prezentowanych materiałów typu MOF szacuje się na ponad 3000 [29]. Materiał badawczy nagromadzony w pionierskim okresie dojrzeva już do prób klasyfikacji i głębszych uogólnień. Jedną z prób klasyfikacji koordynacyjnych polimerów proponuje podział na trzy grupy [30]. Pierwsza to materiały posiadające system otworów wewnętrznych wypełnionych i podtrzymywanych przez cząsteczki gości, który załamuje się po ich usunięciu. Druga generacja to materiały porowate posiadające silny system szkieletowy utrzymujący się nawet po usunięciu cząsteczek gości. W końcu trzecia grupa posiada elastyczny, giętki szkielet, który może się odwracalnie modyfikować pod wpływem cząsteczki gościa lub w reakcji na bodźce zewnętrzne takie jak: światło, temperatura czy pole elektryczne. Ta ostatnia kategoria nazywana jest również dynamicznymi porowatymi polimerami koordynacyjnymi [31] (ang. *dynamic porous coordination polymers*) lub materiałami oddychającymi (ang. *breathing materials*) [32–35]. Zgodnie z powyższą klasyfikacją materiały MOF przynależą do drugiej lub trzeciej generacji koordynacyjnych polimerów (Rys. 1). Trzy charakterystyczne cechy materiałów MOF to: krystaliczność, porowatość oraz silne wiązania metal–ligand organiczny. Materiały MOF wykazują zwykle struktury trójwymiarowe.





Rysunek 1. Klasyfikacja koordynacyjnych polimerów  
Figure 1. Classification of coordination polymers

Przełomowe znaczenie w historii badań tych materiałów miała synteza Yaghi'ego materiału MOF-5 [28], związku o stechiometrii  $Zn_4O(BDC)_3$ , (BDC to anion kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego).

Yaghi używał także do syntez pochodnych kwasów polikarboksylowych, zawierających takie podstawniki jak:  $-Br$ ,  $-NH_2$ ,  $-OC_3H_7$ . Zauważył on, że użycie dłuższych podstawników pochodnych bifenyłu, pirenu czy terfenyłu prowadzi to otrzymania materiałów o większych porach, przy zachowaniu topologii analogicznej jak w materiałach uzyskiwanych przy zastosowaniu niepodstawionych (krótszych) segmentów organicznych [36]. Takie materiały o jednakowej topologii oraz identycznych kationach metalicznych, a różniące się rozmiarami nazywane są „równosieciowymi” (ang. *IRMOF Isorecticular MOF*) [28].

Kolejnym ważnym wydarzeniem były syntezы grupy Ferey'a materiałów nazywanych MIL-n. Związki te zawierały w swej budowie Cr oraz anion kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego [37], a w kolejnych seriach Fe oraz kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy [38]. Otrzymano również metaloorganiczne struktury przy użyciu takich metali jak Al [39] czy V [40].

Liczba publikacji na temat materiałów MOF lawinowo rośnie i jak zwykle w okresie pionierskim sporym utrudnieniem w śledzeniu dynamicznego rozwoju

tej dziedziny wiedzy jest brak systematycznej terminologii, bowiem autorzy używają własnych symboli odkrytych przez siebie materiałów i bezpośrednio porównywanie ich z innymi nastęca pewne trudności. Niektórzy autorzy używają akronimów (np. MIL-n (Matériaux de l'Institut Lavoisier) [41], HKUST-n (Hong-Kong University of Science and Technology) [42], CPO-n (Coordination Polymer of Oslo) [43], i ITQMOF-n (Instituto de Tecnología Química Metal Organic Framework) [44]) dla preparatów uzyskanych w swojej pracowni z dodatkiem cyfrowym, który odpowiada chronologii syntez. Istnieją również oznaczenia bardziej systematyczne, np. MOF-n (Metal Organic Framework) [45], COF-n (Covalent Organic Framework) [46], RPF-n (Rare-earth Polymeric Framework) [47] czy MPF-n (Metal Peptide Framework) [48]. Nazwa może również wskazywać typ struktury np. seria ZMOF-n (Zeolite-like Metal Organic Framework) [49], ZIF-n (Zeolitic Imidazolate Framework) [50] lub mesoMOF-n (Mesoporous Metal Organic Framework) [51].

Alternatywą w/w sposobów nazewnictwa jest używanie wzorów empirycznych materiałów. Wzory zawierają symbol metalu lub metali oraz ligandu lub ligandów oraz stechiometrię w powtarzalnych jednostkach. Takimi przykładami są:  $Zn_4(O)(bdc)_3$  (inaczej MOF-5),  $Cu_3(BTC)_2$  (inaczej HKUST-1). Bardziej systematyczną, proponowaną terminologią, jest terminologia oparta o sieć krystaliczną przybieraną przez otrzymywane materiały. Sieci te reprezentowane mogą być przez trzyliterowe symbole (np. sod, rho, gis, itd.). Wadą tej metody jest brak jakichkolwiek informacji o chemicznej naturze opisywanych w ten sposób materiałów [52].

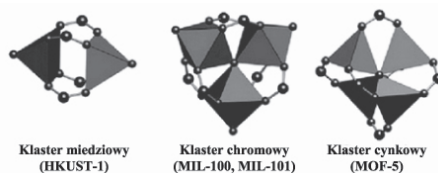
## 2. BUDOWA CHEMICZNA

Jak wspomiano, cechą znaną budowy materiałów MOF jest koordynacyjne połączenie kationów metalicznych („węzłów” szkieletu) z ligandami organicznymi, które stanowią łączniki między segmentami nieorganicznymi i wspólnie tworzą wielowymiarowe sieci. Łączniki organiczne są cząsteczkami zawierającymi przynajmniej dwie grupy funkcyjne, zdolne do tworzenia połączeń koordynacyjnych z nieorganicznymi kationami. Duża różnorodność stosowanych kationów metalicznych i ligandów organicznych stwarza możliwość tworzenia olbrzymiej liczby potencjalnych struktur o różnorodnej geometrii i właściwościach.

### 2.1. KATIONY METALI

Do syntez materiałów MOF najczęściej wykorzystywane są kationy metali przejściowych takich jak np:  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ . Stosowane są również metale ziem alkalicznych (np. Ca, Sr, Ba, Ra), metale grup głównych układu okresowego (np. Sn, Al) czy metale ziem rzadkich (np. Sc, Y, lantanowce) [31, 52–54]. Rodzaj użytego pierwiastka, jego wartościowość, a także typowe dla niego liczby koordynacyjne wpływają na geometrię powstającej struktury MOF (Rys. 2).

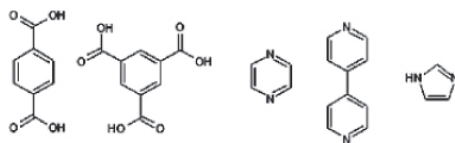




Rysunek 2. Przykłady klastrow metalicznych  
Figure 2. Typical metallic clusters

## 2.2. LIGANDY

Ligandy organiczne używane do budowy materiałów MOF powinny zawierać w swej budowie donory elektronów (np. N, O) [41]. W przypadku związków zawierających N stosowane są związki z grupami amidowymi, imidiazolowymi, pirydylowymi, cyjanowymi, itd. Gdy donorem elektronów jest tlen to wykorzystywane są głównie aromatyczne związki oligokarboksylowe. Stosowane są także związki zawierające grupy fosfoniowe czy sulfonowe. Do budowy materiałów MOF mogą być wykorzystywane ligandy neutralne oraz ligandy zawierające ładunek elektryczny z tym, że ligandy kationowe nie są często spotykane ze względu na ich mniejsze powinowactwo koordynacyjne do kationów metali [31]. Istotnym parametrem ligandów organicznych jest ich geometria oraz długość. Jak wspomniano, możliwe jest otrzymywanie materiałów o tej samej sieci krystalicznej (posiadające tę samą topologię), o różnych rozmiarach otworów sorpcyjnych i wewnętrznych komór (ang. *Isorecticular MOF*) [55] dzięki użyciu ligandów organicznych o tym samym charakterze chemicznym, lecz innych rozmiarach (długości) (Rys. 3).



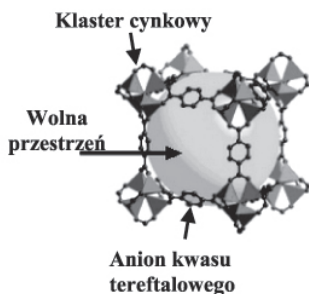
Rysunek 3. Przykłady ligandów organicznych  
Figure 3. Typical organic ligands

## 3. NAJWAŻNIEJSZE STRUKTURY

Spośród dużej liczby struktur MOF wyróżnić można te, które zwracają szczególną uwagę badaczy i budzą największe nadzieje na praktyczne zastosowania. Wyróżniają się one wysoką stabilnością termiczną, wysoce rozwiniętą powierzchnią właściwą i stosunkowo łatwą procedurą otrzymywania. Syntezy tych materiałów są powtarzalne i przebiegają z wysoką wydajnością. Pomimo, że żaden z materiałów MOF nie jest jak dotąd produkowany w dużej skali przemysłowej, to niektóre z nich

dostępne są komercyjnie w skali laboratoryjnej. Materiały MOF produkowane przez firmę BASF to Basolite™Z1200 (ZIF-8), Basolite™A100 (MIL-53, forma glinowa), Basolite™C300 (Cu-BTC), Basolite™F300 (Fe-BTC).

Szeroko opisywanym materiałem jest MOF-5 po raz pierwszy uzyskany przez Yaghi'ego. Szczególnie dobrze opisane są jego właściwości adsorpcyjne (np. potencjalne magazynowanie wodoru). Zbudowany jest on z klastrów cynkowych oraz anionów kwasu tereftalowego. Klaster cynkowy tworzone są przez cztery atomy cynku. Powierzchnia właściwa tego materiału wynosi ok. 2900 m<sup>2</sup>/g [55]. Jest stabilny do temperatury ok. 400°C w atmosferze azotu, jednakże jest wrażliwy na obecność wody i nawet w atmosferze pokojowej ulega stopniowej degradacji (Rys. 4).



Rysunek 4. Struktura MOF-5

Figure 4. MOF-5 structure

Równie interesującym materiałem uzyskany w laboratorium Yaghi'ego jest MOF-177. Jest to materiał o bardzo wysokiej powierzchni właściwej 4500 m<sup>2</sup>/g. Zbudowany jest z cynku – klaster identyczny jak w MOF-5, oraz ligandu organicznego anionu 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowego (BTB) (Rys. 5).

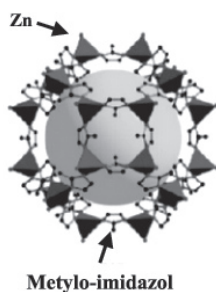


Rysunek 5. Struktura MOF-177

Figure 5. MOF-177 structure

Kolejną grupą materiałów wzbudzającą szczególne zainteresowanie są ZIF-y. Jest to szeroka rodzina materiałów MOF, których struktury zawierają ligandy imidazolowe i odpowiadają strukturom zeolitowym. Znane są strukturalne analogi

sodalitu (ZIF-7, 8, 9), RHO (ZIF-11, 12), LTA (ZIF-20, 21, 22) Na uwagę zasługuje ich stosunkowo wysoka stabilność chemiczna i termiczna, porównując z innymi materiałami MOF. Reprezentantem tej rodziny jest ZIF-8 [56] zbudowany z kationu cynku oraz 2-metyloimidazolu. Posiada on powierzchnię właściwą o wartości ok. 1300 m<sup>2</sup>/g i wykazuje stabilność do temperatury 400°C w powietrzu (Rys. 6). Szczególnie intensywnie badane są właściwości adsorpcyjne tych materiałów (np. H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>).

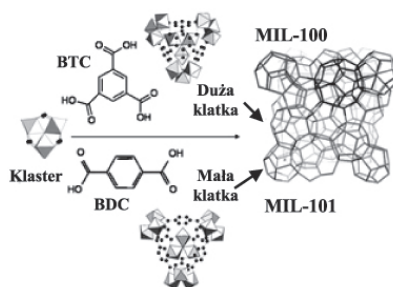


Rysunek 6. Struktura ZIF-8

Figure 6. ZIF-8 structure

Również materiały uzyskane przez grupę Ferey'a są materiałami często opisywanymi w literaturze. Seria materiałów MIL-53 [57] zawiera kationy metali takich jak Fe, Cr, Al tworzących łańcuchy połączone ze sobą grupą OH. Kationy atomów metalu połączone są ze sobą przez organiczne ligandy (kwas tereftalowy). Całość tworzy trójwymiarową strukturę o kanałach jednowymiarowych. Powierzchnie właściwe dla tego typu materiałów osiągają wartość 1400 m<sup>2</sup>/g, i wykazują trwałość termiczna do ok. 370°C. W przypadku tych materiałów obserwowany jest efekt „oddychania” struktury w wyniku adsorpcji różnych molekuł lub działania temperatury.

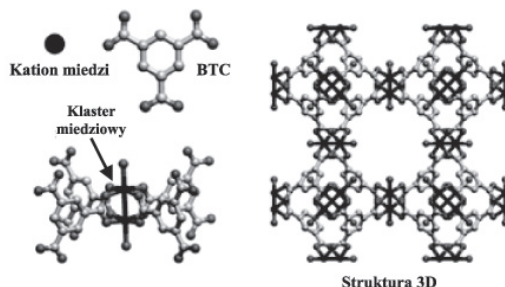
Natomiast materiały MIL-100 (ligandem jest BTC) i MIL-101 [58] (ligand BDC) zbudowane są z klasterów utworzonych z trzech kationów Cr lub Fe (Rys. 7). Materiały te charakteryzują się szczególnie rozwiniętymi powierzchniami właściwymi MIL-100 (5500 m<sup>2</sup>/g) i dużymi objętościami porów (1,9 cm<sup>3</sup>/g).



Rysunek 7. Struktury MIL-100 i MIL-101

Figure 7. MIL-100 i MIL-101 structures

Materiał zbudowany z klasterów miedzi (dwa atomy) i kwasu benzenotrikarboksylowego  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (inaczej HKUST-1) [59] jest materiałem intensywnie badanym. Jego powierzchnia właściwa sięga wartości  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  i charakteryzują się on stabilnością do temperatury ok.  $300^\circ\text{C}$  w atmosferze gazu obojętnego (Rys. 8).



Rysunek 8. HKUST-1  
Figure 8. HKUST-1 structure

#### 4. METODY SYNTEZ

Syntezy materiałów MOF zazwyczaj przebiegają w fazie ciekłej. Używane są pojedyncze rozpuszczalniki lub odpowiednie ich mieszaniny. Roztwory zawierające wybrany metal oraz ligand organiczny są mieszane i następnie prowadzona jest synteza solwotermalna (w tym hydrotermalna) zwykle w podwyższonej temperaturze [52]. Do mieszaniny krystalizującej poza podstawowymi substratami mogą być dodawane czynniki kierujące krystalizacją (ang. *templates*), czynniki wspomagające, jak np. trietyloamina jako czynnik zwiększający deprotonację kwasów organicznych [60] lub modyfikujące odczyn mieszaniny. Warunki syntezy (skład mieszaniny, kolejność dodawania składników, rozpuszczalnik, pH, czas krystalizacji, temperatura, itp.) mają ogromny wpływ na jej wynik i nawet pozornie nieistotne różnice mogą prowadzić do różnych produktów [52, 55]. Przykładem może być praca Tian i współpracowników w której otrzymano siedem różnych cynkowo-imidazolowych struktur MOF [61] przy użyciu różnych rozpuszczalników dla jednakowego składu chemicznego mieszaniny początkowej. Również syntezy z cynkiem i kwasem tereftalowym prowadzą do otrzymania różnych struktur: MOF-2, MOF-3, MOF-5 [62] w obecności różnych rozpuszczalników.

Poza syntezami w obecności rozpuszczalników zainteresowanie budzi metoda trybochemiczna, która niekiedy pozwala uzyskać produkty bardzo szybko, w temperaturze pokojowej bez udziału niekiedy drogich rozpuszczalników poprzez uciekanie substratów. Metoda ta nie jest jednak uniwersalna i jej skuteczność opisywana była jedynie dla kilku przypadków (materiał  $\text{Cu}(\text{INA})_2$  opisywany przez James'a [63] i materiał  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  [64]).

Kolejną interesującą metodą otrzymywania materiałów MOF jest metoda elektrochemiczna opatentowana przez firmę BASF do otrzymywania materiału  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ .

Ogniwo elektrochemiczne zbudowane jest z anody (roztwór ligandu organicznego w metanolu) oraz miedziowej katody. Synteza polega na przepuszczeniu przez ogniwo elektrochemiczne prądu o napięciu od 12 do 19 V oraz natężeniu 1,3 A. W wyniku tej reakcji otrzymuje się zielono-niebieski osad MOF, który następnie poddaje się sączeniu, suszeniu i przemyciu [24, 65, 66].

Korzystny wpływ na przebieg syntez materiałów MOF i skrócenie czasu ich krystalizacji ma użycie promieniowania mikrofalowego czy ultradźwięków [60, 67].

## 5. MODYFIKACJE MATERIAŁÓW MOF PO ZAKOŃCZONEJ SYNTEZIE (PSM)

Podobnie jak nieorganiczne sita molekularne, materiały MOF mogą po zakończonej syntezie być poddane licznym modyfikacjom wpływającym na ich strukturę jak i na ich właściwości fizyko-chemiczne. Często celem modyfikacji jest wytworzenie wybranych grup funkcyjnych lub centrów przydatnych w potencjalnych zastosowaniach (np. w katalizie). Wyróżnić można trzy strategie w otrzymywaniu sfunkcjonalizowanych MOF-ów. Pierwsza z nich opiera się na wykorzystaniu ligandu organicznego, który zawiera dodatkowe grupy funkcyjne nie biorące udziału w tworzeniu struktury MOF [68]. Druga strategia wykorzystuje metaloligandy. Do syntezy materiału MOF wykorzystywany jest ligand zawierający w swej budowie metal, który nie uczestniczy w tworzeniu „węzła” w szkielecie metaloorganicznym [69, 70]. Ostatnia metoda to inkorporacja cząsteczki gościa do otwartych przestrzeni wewnętrznych MOF [71]. Wszystkie trzy metody wymagają wprowadzenia grup funkcyjnych na początku lub w trakcie syntezy, co powoduje pewne ograniczenia. Pewne grupy funkcyjne obecne w prekursorach organicznych mogą ulegać przekształceniu w warunkach prowadzonych syntez MOF, bądź uczestniczyć w konkurencyjnym kompleksowaniu kationów prowadzącym do niepożądanych produktów. Niedogodności te wyeliminowane są podczas modyfikacji gotowych materiałów MOF (ang. postsynthesis modification, PSM). Zalety tej metody to możliwość wprowadzenia dużo szerszej gamy grup funkcyjnych, łatwe oczyszczenie i separacja modyfikowanego produktu (ponieważ modyfikowane jest ciało stałe), otrzymywanie materiałów o tej samej topologii ale zawierających różne grupy funkcyjne, możliwa jest również kontrola stopnia modyfikacji oraz modyfikatora, dzięki czemu możliwe jest otrzymywanie multifunkcyjnych materiałów [72]. Koncepcja PSM była proponowana dla koordynacyjnych polimerów już w roku 1990 [73], jednakże ograniczała się tylko i wyłącznie do niekowalencyjnych oddziaływań. Największym wyzwaniem była zmiana poglądu na sprawę zrywania i transformacji kowalencyjnych wiązań w koordynacyjnych polimerach, w których to wydawała się być niemożliwa modyfikacja wiązań kowalencyjnych bez naruszenia słabszych wiązań koordynacyjnych. Jednakże ostatnie odkrycia sugerują, że MOF-y mogą być traktowane jako chemiczne substraty [74–76]. Nowe metody modyfikacji bazują na różnych formach chemicznej modulacji, takich jak: przekształcenie wiązań koordy-

nacyjnych [42, 77], dotowanie metalami lub jonami metali [78–82] czy stopniowa tandemowa modyfikacja [83, 84].

### 5.1. NIEKOWALENCYJNE MODYFIKACJE

Modyfikacje materiałów MOF po syntezie bazujące na niekowalencyjnych oddziaływaniach dotyczą [72]:

- wymiany cząsteczek „gości”,
- usunięcia cząsteczek „gości”,
- wymiany jonowej.

Usuwanie cząsteczek „gości” zajmujących wolne przestrzenie w sieci krystalicznej było niekorzystne dla niektórych typów materiałów MOF, gdyż powodowało załamanie struktury tych związków [30]. Jednakże obecnie otrzymywane są układy, które zachowują swoją krystaliczność podczas wymiany lub usuwania cząsteczek „gości” [85]. Rozwój metod syntezy materiałów MOF doprowadził do otrzymania nowej generacji związków charakteryzujących się trwałą strukturą pozwalającą na usuwanie lub wymianę neutralnych molekuł z porów materiałów MOF, przy zachowanej strukturze.

Yaghi oraz współpracownicy potwierdzili trwałość tych materiałów wykorzystując do tego związek Co(II)BTC. Zaobserwowali oni, że materiał ten może ulegać przemianie CCT (ang. *crystal-to-crystal transformation*) z jednej fazy krystalicznej do innej fazy krystalicznej w wyniku absorpcji odpowiednich cząsteczek [86] np. przypadku pirydyny. Proces ten jest odwracalny, materiał jest stabilny i ponownie może absorbować cząsteczki związków aromatycznych takich jak: pirydyna, benzen, nitrobenzen, cyjanobenzen oraz chlorobenzen. Dzięki tym właściwościom materiały typu MOF wykazują podobieństwo do materiałów zeolitowych.

Podobnie jak mikroporowate zeolity, materiały MOF mogą być również modyfikowane w wyniku wymiany jonów znajdujących się wewnątrz struktury tych materiałów. W przeciwieństwie do zeolitów, w których możliwa jest jedynie wymiana kationowa ze względu na ujemny ładunek szkieletu, materiały MOF mogą ulegać zarówno wymianie anionowej [87] jak i kationowej [88, 89] w zależności od ładunku szkieletu.

### 5.2. MODYFIKACJE WYKORZYSTUJĄCE ODDZIAŁYWANIA KOORDYNACYJNE METAL-LIGAND

Istnieją dwie różne metody modyfikacji materiałów typu MOF oparte na oddziaływaniach metal–ligand. Pierwsza z nich polega na wprowadzeniu cząsteczek organicznych w odsłonięte miejsca koordynacyjne metali. Tę metodę wykorzystał w 1999 roku Williams, który w tym celu użył dobrze znanego związku HKUST-1, składającego się z kationów miedzi(II) oraz ligandów BTC [42]. Badania wykazały,



że cząsteczki wody znajdujące się wokół centrów metalicznych materiału HKUST-1 mogą zostać zastąpione innymi molekułami. W wyniku oddziaływania odwodnionego materiału wyjściowego np. z pirydyną uzyskano materiał metaloorganiczny o nowej strukturze. Udowodniono również, że nie powstaje on podczas bezpośredniej reakcji soli Cu(II) z BTC w obecności pirydyny.

Kolejnym przykładem tego typu modyfikacji jest zastępowanie przez zespół Ferey'a cząsteczek wody, cząsteczkami deuterowanego metanolu [77] w materiałach MIL-100 [90] i MIL [37] zbudowanych z trimerów chromu (III) połączonych z ligandami BTC lub BDC. Podążając tą strategią MIL-101 był traktowany wieloma organicznymi multifunkcyjnymi aminami takimi jak: etylenodiamina (ED), dietylenotriamina (DETA) czy aminopropyltrialkoksylsilan (APS) [91]. Postulowano, że tylko jedna grupa aminowa w każdym z ligandów modyfikujących jest wiązana koordynacyjnie, a pozostałe mogą być wykorzystywane katalitycznie. Modyfikowane materiały ED-MIL-101, DETA-MIL-101 i APS-MIL-101 były testowane katalitycznie w reakcji kondensacji Knoevenagel'a benzaldehydu i cyjanooctanu etylu. Materiały modyfikowane w ten sposób wykazywały znacznie wyższą aktywność niż materiały niemodyfikowane.

Drugą drogą modyfikacji w oparciu o oddziaływania koordynacyjne metal–ligand jest wykorzystanie niezwiązanych grup funkcyjnych ligandu organicznego, wchodzącego w skład szkieletu MOF, do tworzenia koordynacyjnego wiązania z inną wprowadzoną cząsteczką. Przykładem takiej modyfikacji jest praca Lin, w której MOF zbudowany z Cd(II) i BINOL'u (1,1-bi-2-naftol) [92] posiadającego niezwiązane grupy hydroksylowe (nie tworzące szkieletu z metalem (Cd)) były traktowane kompleksem  $Ti(O^iPr)_4$ . Kompleks tytanu łączył się z grupami hydroksylowymi generując centra aktywne katalitycznie (kwasowe Lewiś'a). Podobną modyfikację ligandu organicznego zastosował Long [93], który modyfikował MOF-5 (zbudowany z Zn(II) i kwasu tereftalowego). Materiał ten traktował  $Cr(CO)_3$ , który z pierścieniem benzenowym generował klasyczne organometaliczne kompleksy („piano stolo”). Generowanie chromowych nienasyconych koordynacyjnie miejsc w tym materiale jest możliwe było przez usunięcie grup karbonylowych w wyniku fotolizy lub ogrzewania.

### 5.3. PSM W OPARCIU O WIĄZANIA KOWALENCYJNE

Metody syntez umożliwiające zrywanie i przekształcanie wiązań kowalencyjnych są jednym z najbardziej skutecznych narzędzi w nowoczesnej syntezie chemicznej. Wykorzystanie wiązań kowalencyjnych do modyfikacji MOF po zakończonej syntezie (PSM) wydaje się trudnym wyzwaniem, jeśli porównamy siłę wiązania kowalencyjnego z dużo słabszym oddziaływaniem koordynacyjnym podtrzymującym strukturę tych materiałów. Jednakże duża liczba doniesień o post-syntezowych modyfikacjach kowalencyjnych materiałów MOF wskazuje, że jest to podejście bardzo obiecujące [72]. Wyróżnić można wiele typów kowalencyjnych transformacji

MOF-ów: sprzężanie amidu [76, 84, 94, 95], kondensacja imin [96–98], tworzenie mocznika [99], alkilowanie [100], bromowanie [84], redukcja [98], reakcja „click” [83, 101] i protonacja [51, 102].

Pierwszym przykładem kowalencyjnych modyfikacji MOF była praca Kim [100] i współpracowników, w której to materiał POST-1 zbudowany z Zn(II) i pochodnej kwasu winowego zawierającej grupy pirydylowe, poddany był modyfikacji poprzez działanie  $\text{CH}_3\text{I}$ . Niezwiązane tworzeniem szkieletu metaloorganicznego grupy pirydylowe (połowa wszystkich grup pirydylowych) ulegała przemianie do jonów metylopirydyniowych. Materiał ten zachowywał swoją strukturę po modyfikacji, a jego aktywność katalityczna w reakcjach transestryfikacji drastycznie malała, co wskazuje na ważność wolnych grup pirydylowych w procesach katalitycznych, ale także potwierdza udaną PSM modyfikację MOF.

Ostatnio Cohen i współpracownicy rozpoczęli systematyczne badania nad kowalencyjną modyfikacją PSM materiałów MOF [76, 84, 94, 95, 99]. Jako materiał wyjściowy wybrali oni IRMOF-3, który jest aminowym substytutem IRMOF-1 (MOF-5) [103]. Jest to materiał krystaliczny, o wysokiej powierzchni właściwej, w którym nie występują koordynacyjne oddziaływania pomiędzy metalami a grupami aminowymi pochodzącymi od ligandu organicznego (kwas 2-aminotereftalowy). Grupy aminowe są niezaangażowane („wolne”) w tworzenie wiązań koordynacyjnych z kationami. Początkowo Cohen prowadził acetylowanie grup aminowych bezwodnikiem octowym [76]. Otrzymany tą metodą materiał oznaczony został symbolem IRMOF-3-AM1. Kowalencyjna transformacja IRMOF-3 została rozszerzona na użycie bezwodników kwasowych o dłuższych łańcuchach alkilowych [94]. Seria dziesięciu prosto łańcuchowych kwasowych bezwodników alkilowych (wzór ogólny:  $\text{O}[\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3]_2$  gdzie  $n = 1-18$ ) została użyta jako czynniki acetylujące. Modyfikacja zachodziła podobnie jak przy użyciu bezwodnika octowego (produkty oznaczano odpowiednio IRMOF-3-AM(n+1)). Zauważono, że stopień modyfikacji zależy od wielkości bezwodnika (jest odwrotnie proporcjonalny do jego długości).

Prowadzono również badania nad wykorzystaniem jako czynników modyfikujących cyklicznych bezwodników takich jak: bezwodnik maleinowy czy bursztynowy [72]. Wykorzystanie tych bezwodników prowadziło do tworzenia otwartych form produktów amidowych oraz powodowało otrzymywanie materiałów MOF „dekorowanych” wolnymi grupami karboksylowymi.

Użycie do modyfikacji bezwodników chiralnych (np. (R)-2-metylobutanowy) powoduje otrzymywanie chiralnych MOF-ów [72].

Kolejną grupą związków wykorzystywaną do modyfikacji IRMOF-3 przez Cohena były izocyjaniany [99]. Wykorzystanie tej grupy związków prowadziło do otrzymywania mocznikowych pochodnych MOF-ów. Pochodne mocznikowe mogą pełnić rolę katalizatorów organicznych [104] i mają zdolność wiązania anionów [105]. Osiem różnych izocyjanianów z różnego rodzaju podstawnikami zostało wykorzystane do otrzymywania MOF-ów zawierających grupy mocznikowe. Najciekawsze rezultaty obserwowano przy użyciu izocyjanianu trimetylosililowego, który

prowadził do powstania prostej pochodnej mocznikowej, co świadczy o hydrolizie reszty trimetylosililowej.

Cohen wykazał, że PSM może być zastosowana dla MOF-ów o różnego rodzaju topologii [95]. Modyfikował on MOF-y które oprócz anionu kwasu 2-amino-tereftalowego posiadały takie ligandy jak DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktan)-materiał DMOF-1-NH<sub>2</sub> czy BTB-materiał UMCN-1-NH<sub>2</sub>. Modyfikatorami były zarówno proste jak i rozgałęzione bezwodniki. Cohen wskazywał na zależność stopnia modyfikacji od wielkości powierzchni właściwej (materiał UMCN-1-NH<sub>2</sub> charakteryzował się dużą skłonnością do modyfikacji liniowymi bezwodnikami). Jednocześnie zaznaczył, że w przypadku podstawionych bezwodników na stopień modyfikacji wpływa otoczenie „wolnej” grupy aminowej (IRMOF-3 łatwiej reaguje z bezwodnikami rozgałęzionymi niż materiał o wyżej powierzchni UMCN-1-NH<sub>2</sub>).

Zespół Yaghi'ego [98] wykorzystywał do modyfikacji natomiast grupę aldehydową występującą w materiale ZIF-90 zbudowanym z Zn(II) oraz pochodnej imidazolu. ZIF-90 był traktowany etanoloaminą, która ulegała kondensacji iminowej z grupą aldehydową. W rezultacie uzyskano nowy materiał ZIF-92. Wysoka stabilność termiczna i chemiczna ZIF-90 skłoniła badaczy do podjęcia modyfikacji również w stosunkowo agresywnym środowisku. ZIF-90 traktowano NaBH<sub>4</sub>, co powodowało transformację grup aldehydowych do hydroksylowych (materiał ZIF-91).

#### 5.4. TANDEMOWA PSM

Cohen wskazuje na dwie strategie prowadzenia transformacji tandemowej materiałów MOF [84]. W pierwszej strategii MOF jest częściowo modyfikowany pierwszym czynnikiem, a następnie pozostałe wolne grupy funkcyjne są modyfikowane drugim reagentem. Metoda ta prowadzi do otrzymywania MOF-ów zawierających wiele różnych grup funkcyjnych. Natomiast strategia druga polega na przereagowaniu wszystkich wolnych grup funkcyjnych z pierwszym reagentem, a następnie tak zmodyfikowane grupy reagują z modyfikatorem drugim (transformacja kaskadowa).

#### 5.5. MODYFIKACJA POPRZEZ PROTONACJĘ MATERIAŁÓW MOF

Zhou i współpracownicy wykazali, że protonacja niektórych rodzajów struktur MOF może być efektywną i bezpośrednią drogą modyfikacji [51]. Dodatek kwasów HX (X= F, Cl, Br) do trójwymiarowych mezoporowatych struktur zwiększał ich termiczną stabilność. Zhou tłumaczy ten efekt, protonacją grup aminowych zawartych w ligandzie organicznym. Również Rosseinsky [102] zauważa pozytywny wpływ traktowania materiałów MOF kwasami (HCl). Modyfikacja kwasem solnym powodowała protonację grup karboksylowych w użytym do syntezy ligandzie organicznym, co przynosiło pozytywne skutki w wykorzystaniu tego materiału w reakcji katalitycznej (metanoliza cis-2,3-epoksybutanu).

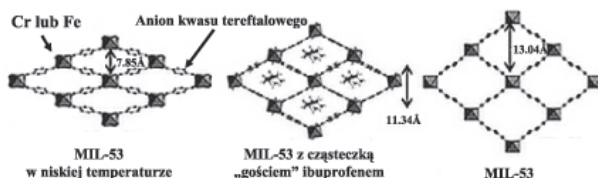
## 5.6. DOTOWANIE MATERIAŁÓW MOF METALAMI

Obliczenia teoretyczne wskazują, że dotowanie materiałów MOF litem wpływa korzystnie na adsorpcję wodoru, co stało się inspiracją do podjęcia badań eksperymentalnych [106, 107]. Impregnowano materiały MOF zarówno kationami metali alkalicznych [78] (Li, Na, K), jak również metali szlachetnych takich jak: pallad [81], ruten [108] i platyna [82]. Dotowanie metalami wzmacnia adsorpcję wodoru.

## 6. WŁAŚCIWOŚCI

Najbardziej istotne cechy materiałów MOF to: krystaliczność oraz uporządkowana porowatość wynikająca ze struktury utworzonej przez silne wiązanie koordynacyjne metal–ligandy organiczne. Są to głównie materiały mikroporowate, ale część z nich posiada większe otwory sorpcyjne (mezopory). MOF-y charakteryzują się rekordowo wysokimi powierzchniami właściwymi np. MOF-177 (4500 m<sup>2</sup>/g), MOF-5 (2900 m<sup>2</sup>/g) [55]. Wysokie powierzchnie właściwe wzbudzają wątpliwości, czy stosowana procedura wyznaczania jest adekwatna dla tych materiałów. Dlatego uzyskiwane wartości z metod: BET czy Langmuira nie mogą być uważane za ich „prawdziwe” powierzchnie a raczej za „odpowiadające” powierzchnie [52]. Materiały MOF charakteryzują się dużymi objętościami porów, nawet powyżej 2 cm<sup>3</sup>/g [52].

Szkielet materiałów MOF może być w niektórych przypadkach elastyczny np. MIL-53, MIL-88 [41]. Giętkość szkieletu możliwa jest dzięki występowaniu tzw. „słabych punktów”. Rozmiar porów w tego typu materiałach zmienia się w wyniku: oddziaływana cząsteczek gości ze szkieletem metalo-organicznym, jak również może być zmieniany poprzez sterowanie takimi czynnikami jak temperatura czy ciśnienie. Materiały posiadające takie właściwości określane są terminem „materiały oddychające” (ang. *breathing materials*) (Rys. 9).



Rysunek 9. Efekt oddychania struktury MOF na przykładzie MIL-53  
Figure 9. Breathing effect of MOF structures (MIL-53)

## 7. ZASTOSOWANIA

### 7.1. MAGAZYNOWANIE GAZÓW

Niezwykle wysoka powierzchnia właściwa niektórych materiałów MOF wzbudza wielkie nadzieje na zastosowanie ich głównie do magazynowania gazów. Dotyczy to przede wszystkim nośników energii takich jak gaz ziemny i wodór, którego rola w bilansie energetycznym zdecydowanie rośnie [109] w ostatnich latach między innymi dzięki ogólnoświatowym zaleceniom ograniczenia emisji CO<sub>2</sub> w procesach energetycznych.

W 2003 r. Rosi [110] jako pierwszy przedstawił rezultaty badań nad wykorzystaniem MOF-ów jako materiałów do przechowywania wodoru. Interesujące wyniki skłoniły badaczy do zbadania pojemności adsorpcyjnej kolejnych materiałów MOF (ok. 150 materiałów) [111]. Przechowywanie wodoru w materiałach MOF oparte jest na adsorpcji fizycznej. Wykazano, że istnieje zależność pomiędzy powierzchnią właściwą testowanych materiałów, a pojemnością adsorpcyjną [111–114]. Jednym z materiałów o najwyższej powierzchni jest MOF-177, którego powierzchnia BET wynosi 4500 m<sup>2</sup>/g. Wykazał się on zadziwiająco grawimetryczną adsorpcją wodoru 7,5% wagowych przy ciśnieniu 70 bar i temperaturze 77 K [114, 115]. Niestety podwyższenie temperatury do temperatury otoczenia powodowało drastyczny spadek adsorpcji wodoru [116]. Ważnym parametrem dla materiałów przeznaczonych do magazynowania gazów jest równomierna entalpia adsorpcji podczas prowadzonego procesu adsorpcji [111]. Badania wykazały, że entalpia adsorpcji gwałtownie spada gdy adsorpcja wzrasta. Wzrost oddziaływania pomiędzy wodorem a materiałem MOF jest najważniejszym krokiem do praktycznego wykorzystania materiałów MOF. Jedną z możliwości zwiększenia tego oddziaływania jest wykorzystanie materiałów MOF o odpowiednim rozmiarze porów, aby zwiększyć potencjalne pokrycie wodorem ścian materiału. Teoretyczne oraz eksperymentalne wyniki wskazują, że optymalnym rozmiarem porów jest 6 Å [117]. Korzystnym zjawiskiem zwiększenia oddziaływania cząsteczki wodoru ze szkieletem materiału MOF jest przeplatanie się wzajemne dwóch lub więcej identycznych szkieletów MOF [118–121]. Wykazano, że efekt powiązania szkieletów MOF ma korzystny wpływ na adsorpcję wodoru nawet w temperaturze otoczenia (6,7% wagowych przy 77K/50 bar lub 0,92% wagowych przy 298K/50 bar dla materiału PCN-6 zawierającego przeplatany szkielet oraz 4,0% wagowych przy 77K/50 bar lub 0,4% wagowych przy 298K/ 50 bar dla materiału PCN-6' bez efektu przeplatania) [122].

Jedną z zalet używania związków metaloorganicznych do magazynowania gazów w przeciwieństwie do innych materiałów porowatych, jest możliwość wygenerowania nienasyconych centrów metalicznych (ang. *Unsaturated Metal Centers*, UMCs) [123] poprzez usunięcie koordynowanych cząsteczek rozpuszczalnika pod próżnią. Wzajemne oddziaływanie pomiędzy wodorem, a UMCs jest zdecydowanie

większe niż w innych materiałach (np. czysto węglowych). W zależności od rodzaju metalu użytego do budowy materiału MOF to oddziaływanie może mieć różną siłę.

Wiele prac teoretycznych wskazuje, że dotowanie MOF-ów jonami metalu może wpływać korzystnie na adsorpcję wodoru [106, 107, 124, 125]. Korzystny wpływ ma polegać na silnym oddziaływaniu pomiędzy cząsteczką wodoru a dotowanym jonom metalu. Idea ta jest trudna do udowodnienia eksperymentalnie. Jednakże Kege i Long [93] obserwowali pozytywny wpływ dodatku chromu do materiału MOF na właściwości adsorpcyjne tego materiału. Późniejsze prace, w których wykorzystywano kationy metali alkalicznych ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), nie były tak jednoznaczne. Dodatek jonów tych metali nie zmieniał ciepła adsorpcji, a jak okazało się później modyfikacja  $\text{Li}^+$  sprzyjała zwiększeniu adsorpcji  $\text{H}_2$ , ale przyczyną była zwiększona powierzchnia BET.

Kolejnym gazem który może być magazynowany przy udziale materiałów MOF jest metan (gaz ziemny). Do wysokiej pojemności adsorpcyjnej korzystne są równomierne, a zarazem gęsto rozmieszczone pory, których rozmiar odpowiada wielkości cząsteczek metanu. Z tego powodu MOF-y są potencjalnie dobrymi adsorbentami metanu [109].

W roku 1997 Kondo [126] zaprezentował pierwsze badania adsorpcji metanu przy użyciu materiałów MOF. W 1999 roku Kitagawa oraz współpracownicy rozpoczęli intensywne badania nad wykorzystaniem materiałów MOF do przechowywania metanu. Wykazali oni, że IRMOF-6 o powierzchni właściwej  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  jest w stanie pochłoniąć  $240 \text{ cm}^3$  metanu/g w warunkach standardowej temperatury i ciśnienia. Natomiast pod ciśnieniem 36 atm ilość zaadsorbowanego metanu przez ten materiał stanowi 70% ilości metanu sprężonego w cylindrze gazowym pod znacznie większym ciśnieniem (205 atm) [31].

## 7.2. ROZDZIELANIE GAZÓW

Przemysłowe metody rozdzielania gazów wykorzystują techniki kriogeniczne, membrany lub adsorpcję. Metody adsorpcyjne wykorzystują adsorbenty takie jak: zeolity, nanorurki węglowe, silikażele czy amorficzne glinokrzemiany [109, 127, 128]. Wszystkie materiały do selektywnej adsorpcji gazów powinny spełniać dwa warunki: posiadać dużą pojemność sorpcyjną oraz charakteryzować się selektywną adsorpcją dla określonego adsorbentu [129]. Materiały MOF są bardzo obiecującymi kandydatami dla selektywnej adsorpcji gazów, w szczególności materiały MAMS (ang. *mesh-adjustable molecular sieve*) [130], czyli sita molekularne z regulowanymi rozmiarami porów. Jest to nowy typ MOF-ów, który charakteryzuje się dużą selektywnością dzięki możliwości dopasowania wielkości otworów sorpcyjnych do adsorbenta w wyniku umiejętnego sterowania temperaturą bądź ciśnieniem. Mechanizm adsorpcji gazów na materiałach MOF opiera się na dwóch efektach: efekcie sitowo-molekularnym (czyli geometrycznym dopasowaniu porów szkieletu metaloorganicznego do adsorbentu) oraz oddziaływaniu adsorbent – powierzchnia (chemicznym



i/lub fizycznym). Podkreślić należy, że te dwa efekty działają razem i są od siebie niezależne [109]. Przykładem rozdziału gazów wykorzystującym różnicę rozmiarów otworów sorpcyjnych w sztywnym szkielecie MOF są prace nad rozdziałem  $O_2$  i  $N_2$ . Materiał PCN-13 posiada kwadratowe hydrofobowe kanały o rozmiarach  $3,5 \times 3,5$  Å, przez które swobodnie przechodzi cząsteczka tlenu o rozmiarach 3,46 Å, natomiast cząsteczka azotu nie ma tej możliwości ( $N_2$  – 3,64 Å) [131]. Podobnie zachowuje się materiał  $Mg_3(ndc)_3$  (ndc-anion kwasu 2,6-naftalenodikarboksyłowego), którego wejścia do porów posiadają rozmiar 3,46–3,64 Å. Materiał ten adsorbuje  $O_2$  w ilości 3,5 mmol/g  $O_2$  przy 77K i 880 Torrach, natomiast adsorpcja azotu prawie nie występuje [132]. Również materiał PCN-17, który posiada duże komory połączone małymi otworami jest w stanie zaadsorbować dziesięć razy więcej tlenu niż azotu [133]. Powyższe przykłady odnoszą się do materiałów o sztywnych szkieletach. Istnieją również materiały MOF, których szkielety metaloorganiczne są giętkie, a rozmiar porów zależy od warunków adsorpcji (ciśnienia/temperatury czy obecności cząsteczki „gościa”), dla których również obserwuje się efekt sitowo-molekularny [109]. Rozdział gazów może również następować dzięki różnicy w powinowactwie różnych adsorbatów do powierzchni adsorbenta. Przykładem takim jest rozdział  $O_2$  i  $N_2$  przy użyciu sztywnego materiału  $Cu(bdt)$  zawierającego metal z wolnymi miejscami koordynacyjnymi, które posiadają duże powinowactwo do  $O_2$ . Dzięki temu materiał ten może zaadsorbować znacznie więcej tlenu niż azotu [134]. Powinowactwo adsorbentu do powierzchni adsorbenta ma również duży wpływ na rozdział gazów przy użyciu struktur MOF o giętkiej strukturze. Oddziaływanie pomiędzy adsorbentem a adsorbentem może powodować zwięzanie lub rozszerzanie się porów. Zjawisko to nazwano „gate-opening process”. Przykładem materiału o takich właściwościach jest  $Cd(bpndc)(4,4'-bpy)$  (bpndc-pochodna benzofenonu; bpy-bipirydyna) [135], który adsorbuje 150 ml/g tlenu przy znikomej adsorpcji azotu.

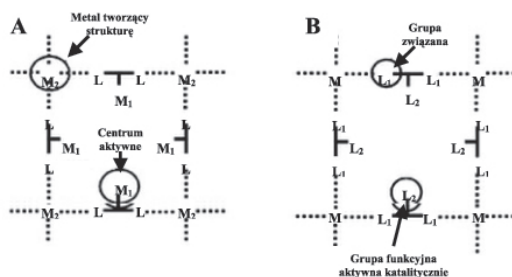
Zdolność rozdzielania gazów przez materiały MOF jest badana w szeregu mieszanin gazowych o znaczeniu przemysłowym. Separacja izomerów alkanów z gazu ziemnego jest jednym z tych procesów. Materiał MOF-508 [136] może być wykorzystywany do rozdzielania tych gazów. Liniowe alkeny są adsorbowane na materiale MOF-508 oddziaływaniami van der Waals'a, natomiast rozgałęzione izomery przechodzą swobodnie. Materiały MOF mogą być również umiejscawiane w cienkich foliach. Cienka warstewka  $Cu_3(btc)_2$  może z powodzeniem rozdzielać  $H_2$  z szeregu gazów takich jak  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  [137]. Rozdział  $H_2$  jest znacznie lepszy przy użyciu tego materiału niż przy wykorzystaniu tradycyjnych zeolitów. Ostatnio oczyszczono  $CH_4$  z  $CO_2$  używając materiałów MOF sfunkcjonalizowanych grupą aminową (MIL-53(Al)). Cząsteczka  $CO_2$  ze względu na posiadany moment kwadrupolowy posiada duże powinowactwo do grupy aminowej, w wyniku czego jest adsorbowana, natomiast  $CH_4$  może przechodzić swobodnie [138].

Jednymi z najbardziej obiecujących materiałów w selektywnej adsorpcji gazów są materiały MOF, typu MAMS [130]. Są one szczególnie użyteczne, gdy różnica w rozmiarach separowanych gazów jest bardzo mała. W odróżnieniu od materiałów zbudowanych ze sztywnych szkieletów, materiały określane akronimem MAMS

mogą zmieniać rozmiar porów w szerokim zakresie poprzez regulację temperaturą. Materiały o takich właściwościach były niedawno przedstawione przez Ma i współpracowników (MAMS-1) [130]. Materiał przez nich otrzymany posiadał strukturę warstwową z hydrofilowymi kanałami i hydrofobowymi komorami połączonymi przez swego rodzaju „wejście o regulowanym rozmiarze”, które stanowią dwa ligandy bbdc (ligand 5-tert-butylo-1,3-benzenodikarboksylowy). Komory stanowią miejsce magazynowania gazów. Gaz przechodzi przez hydrofilowe kanały do komór, do których prowadzą okna których rozmiar może być sterowany poprzez wzrost lub spadek temperatury. Rozmiar wejść do komór może zmieniać się od 2,9 do 5,0 Å w zakresie temperatur od 60 do 300 K. Przy użyciu MAMS-1 [130] możliwy jest rozdział  $H_2$  z mieszaniny  $CO_2$ ,  $O_2$  i  $N_2$ .

### 7.3. KATALIZA

Duże nadzieje wiązane są z wykorzystaniem materiałów MOF do celów katalitycznych, szczególnie z uwagi na duże możliwości modyfikacji tych materiałów. Centra aktywne mogą być inkorporowane w otwarte przestrzenie wewnętrzne. Przykładem takiej aktywności katalitycznej może być aktywność generowana przez uwięzioną w materiale MOF nanocząstkę np. związek palladu bądź rutenu [91, 108]. Centrum aktywnym może być również element szkieletu tworzący materiały MOF np. jon metalu lub klaster metaliczny (posiadający wolne miejsca koordynacyjne). Może on tworzyć centrum kwasowe Lewisa lub centrum red-ox [52]. W materiale MOF mogą występować dwa rodzaje metali: jeden tworzący szkielet, nie biorący udziału w reakcji katalitycznej (całkowicie związane) oraz drugi rodzaj metalu odpowiedzialny za właściwości katalityczne. Centra aktywne mogą być również generowane poprzez wprowadzanie grup funkcyjnych do części organicznej (głównie do pierścieni aromatycznych), które nie będą brały bezpośredniego udziału w tworzeniu struktury MOF [52] (Rys. 10). Kolejną możliwą modyfikacją wpływającą na katalizę jest sterowanie wielkością porów czy kanałów, a co za tym idzie uzyskiwaniem kształtoselektywności otrzymywanych produktów w prowadzonym procesie katalitycznym [52]. Pewnym ograniczeniem w zastosowaniach katalitycznych materiałów MOF jest ich niższa stabilność termiczna i chemiczna w porównaniu z wieloma tradycyjnymi katalizatorami. Nie zmniejsza to jednak ich potencjalnej atrakcyjności w bardzo licznych reakcjach przebiegających w łagodnych warunkach.



Rysunek 10. Miejsca aktywne w materiale MOF: A – centra metaliczne, B – grupy funkcyjne ligandów organicznych

Figure 10. Active centers in MOF materials: A – metallic center, B – functional groups of organic linkers

MOF-y z aktywnymi katalitycznie metalami wykazują aktywność w szeregu reakcji katalitycznych takich jak: reakcje uwodornienia alkenów lub związków nitroaromatycznych [139, 140]; reakcje utleniania olefin [141–143], alkanów [141], alkoholi [144], tioli [145], siarczków [47, 140, 146] czy też CO do CO<sub>2</sub> [147, 148]. MOF-y wykazują również aktywność katalityczną w reakcjach: fotokatalitycznych [149–152], cyjanosililacji grup karbonylowych [153–155] lub hydrodesulfuryzacji (HDS) [156].

Wykorzystanie grup funkcyjnych części organicznej do celów katalitycznych jest bardziej złożone, gdyż muszą one być dostępne dla substratów i nie mogą być koordynowane przez metale. Problemy występują już na etapie syntezy tych materiałów, gdyż aktywne grupy funkcyjne mają dużą naturalną tendencję do oddziaływania z metalami. Doniesienia literaturowe opisują jednak aktywność tych grup w reakcjach transestryfikacji [74], polimeryzacji alkinów [157] czy kondensacji Knoevenagla [158]. Wolne grupy funkcyjne mogą być wprowadzane po zakończonej syntezie materiału MOF (PSM). Przykładem takiego materiału jest ED-MIL-101 i prowadzony na tym materiale proces kondensacji Knoevenagla [159].

Kolejną metodą uzyskiwania aktywności katalitycznej w materiałach MOF jest uwięzienie w ich przestrzeniach wewnętrznych cząsteczek gości, które pełnią rolę centrów aktywnych. Mogą nimi być nanocząsteczki metalu (np. Pd, Fe, Au, Ru) [108, 160, 161], które są aktywne w reakcjach utleniania czy uwodornienia. Możliwe jest również wprowadzanie nanocząsteczek tlenków metali (np. TiO<sub>2</sub>, Cu-ZnO) [162, 163], które mogą wykazywać aktywność w syntezie metanolu z CO (Cu-ZnO) czy reakcjach fotokatalitycznych (TiO<sub>2</sub>). Stosowano także heteropolizwiązki adsorbowane w materiale MIL-101 (np. [(PW<sub>11</sub>TiO<sub>40</sub>)<sup>5-</sup>], [PW<sub>11</sub>CoO<sub>39</sub>)<sup>5-</sup>] [164]), które wykorzystywane są jako heterogeniczne katalizatory utlenienia cykloheksenu, α-pinenu oraz epoksydacji kariofilenu. Liu i współpracownicy enkapsulowali różne heteropolikwasy, (m.in. H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) do struktury MOF, które wykazywały aktywność katalityczną w reakcji hydrolizy octanu etylu [165].

Wpływ środowiska reakcyjnego (medium) (np. hydrofilowość/hydrofobowość, lepkość, wiązania wodorowe, polarność oraz wiele innych parametrów) na che-

miczną reaktywność jest wciąż słabo rozumiany, ale są to fakty szeroko opisywane [52]. Na poziomie molekularnym otoczenie cząsteczek, które ulegają chemicznej transformacji jest definiowane przez pojęcie przestrzeni reakcyjnej (ang. *reaction cavity*) [52]. Miejsce to może być elastyczne i zmieniające się (gdy reakcja jest prowadzona w rozpuszczalnikach) lub sztywne, gdy otoczeniem jest mikro/mezoporowate ciało stałe (zdefiniowane przez potencjał elektrostatyczny). Oprócz tego, gdy cząsteczki substratu mają ten sam rozmiar co matryca gospodarza (porowate ciało stałe), w której są zawarte, wówczas następuje zniekształcenie orbitali molekularnych cząsteczek gości, co powoduje podniesienie energii tych cząsteczek. Jest to efekt zamknięcia elektronowego (ang. *electronic confinement effect*) [166]. Efekt ten jest wykorzystywany w zeolitach do otrzymywania kompozytów składających się z polimerów i zeolitów. Monomery polimeru są adsorbowane w zeolitach, a następnie w ich wnętrzu przebiega proces polimeryzacji. Tak powstały polimer jest uwięziony we wnętrzu zeolitu [167]. Podobny efekt rejestrowano dla materiałów MOF, np. prowadząc reakcję polimeryzacji styrenu w wewnętrznej strukturze materiału  $[M_2(bdc)_2(\text{teda})]$  ( $M$ - $Zn^{2+}$  lub  $Cu^{2+}$ , bdc-anion kwasu tereftalowego, teda-trietylenodiamina) [168] posiadającego jednowymiarowe kanały. W ten sposób otrzymywano polimer o średniej masie ok. 56 000 z nadzwyczajnie niską polidispersją. Przeprowadzenie procesu polimeryzacji bez udziału MOF powoduje otrzymanie materiału ze znacznie wyższą polidispersją. Szczegółowe badania prowadzone przez grupę Kitagawy wykazały, że łańcuchy polimeru w materiale MOF są oddzielone i otoczone szkieletem MOF.

Kolejnym przykładem analogii zeolitów i MOF-ów jest możliwość umiejscawiania cząsteczek gości wewnątrz komór do których prowadzą mniejsze wejścia. Są to tak zwane syntezy „statku w butelce” (ang. *ship-in-a-bottle*). Małe prekursor większych molekuł dyfundują w systemie porów, wchodzą do komór i tam ze sobą reagują, tworząc cząsteczki o rozmiarach, które uniemożliwiają im wyjście przez mniejsze okienka prowadzące do komór. Pionierem prac na tym polu jest Pan, który do materiału MOF  $Co(4,4\text{-bphdc})$  wprowadził 4,4'-bipirydynę lub bphdc- kwas bifenylokarboksylowy [169], który był wykorzystywany w reakcjach fotokatalitycznych.

Podobnie jak zeolity czy mezoporowate krzemionki materiały MOF mogą być użyte jako sztywne matryce do otrzymywania mikro- i mezoporowatych węgli, które są ich repliką. Proces ten zazwyczaj przebiega dwuetapowo, w pierwszym etapie następuje adsorpcja prekursora węglowego, a następnie karbonizacja organicznej części. Podobną strategię obrano w syntezie nanoporowatego węgla z materiału MOF-5 [170]. W pierwszym etapie następowała adsorpcja alkoholu furfurylowego i jego polimeryzacja. W drugim etapie prowadzona była karbonizacja w 1273K w atmosferze argonu. MOF-5 ulegał całkowitej degradacji, a pozostałości były usuwane w procesie karbonizacji. ZnO był redukowany do metalicznego cynku, który był usuwany (temperatura wrzenia cynku 1181 K). W ten sposób otrzymano materiał o wysokiej powierzchni właściwej 2872 m<sup>2</sup>/g i objętości porów 2,06 cm<sup>3</sup>/g. Wiel-

kości te są porównywalne z wielkościami dla materiału MOF-5. Zaletą otrzymywania porowatych węgli przy użyciu jako szkieletów materiałów MOF jest skrócenie tego etapu o proces rozpuszczania krzemionki za pomocą kwasu fluorowodorowego, dlatego możemy uznać, że materiał MOF-5 to „czysty” szkielet.

#### 7.4. BIOZASTOSOWANIA

Materiały MOF proponowane są jako matryce dla leków. Możliwe jest to dzięki regularnej porowatości, dużym powierzchniom właściwym, dużej pojemności na enkapsulowane leki oraz obecności w organicznej części struktury MOF-grup funkcyjnych, które mogą stanowić uniwersalne miejsce zakotwiczenia substancji czynnej (ang. *grafting*), co umożliwi kontrolowaną dystrybucję leku. Podkreślić należy również niską toksyczność kwasów karboksylowych oraz niektórych metali przejściowych takich jak Fe czy Zn, jak również biodegradowalność materiałów MOF (dzięki niższej trwałości w porównaniu z matrycami nieorganicznymi). Ostatnie doniesienia literaturowe mówią o użyciu materiałów MOF jako środków polepszających zastosowanie kontrastu w rezonansie magnetycznym czy tomografii komputerowej [171–173]. Pierwszą grupę materiałów MOF przebadanych jako potencjalne nośniki leków stanowią materiały MIL. Férey i jego współpracownicy badali magazynowanie oraz uwalnianie ibuprofenu w materiałach MIL-100 i MIL-101 [174] zawierających chrom. Obydwa materiały charakteryzują się wysoką zdolnością pochłaniania ibuprofenu (np. 1,376 g ibuprofenu/g MIL 101). Uwalnianie ibuprofenu było prowadzone w roztworze soli fizjologicznej w temperaturze 37°C. Najlepsze rezultaty notowano dla materiału MIL-101, gdzie obserwowano stabilne uwalnianie przez okres pierwszych ośmiu godzin, a całkowite uwolnienie ibuprofenu następowało po 6 dniach. Wadą tych materiałów jest toksyczność chromu, co znacznie ogranicza ich zastosowanie. Dużo mniej toksycznym analogiem tych materiałów są MIL-100 i MIL-101 zawierające kationy żelaza, które mogą być odpowiedniejszym nośnikiem leków. Grupa badawcza Férey’a badała uwalnianie ibuprofenu z materiałów MIL-53(Cr) i jego mniej toksycznego odpowiednika MIL-53(Fe) [175]. Są to materiały o bardziej elastycznym szkielecie. Charakteryzowały się one dużą zdolnością pochłaniania ibuprofenu 0,22 g ibuprofenu/g MIL-53(Cr) oraz 0,21 g ibuprofenu/g MIL-53(Fe). Uwalnianie substancji czynnej również odbywało się w roztworze soli fizjologicznej. Całkowity czas uwalniania ibuprofenu dla tych materiałów wynosił trzy tygodnie. Tak długi czas uwalniania substancji czynnej przypisuje się elastyczności szkieletu materiału MIL-53 oraz silnym oddziaływaniom lek-szkielet. Należy podkreślić, że ilość magazynowanego leku w materiałach MIL jest znacznie większa niż dla innych wcześniej badanych materiałów, w których substancja czynna była enkapsulowana.

MOF-y z hydrofobowymi porami (rodzina MIL) są dobrymi matrycami do enkapsulowania cząsteczek leków o niskiej rozpuszczalności w wodzie. Możliwe jest otrzymanie materiałów MOF posiadających dodatni lub ujemny ładunek szkieletu

dzięki czemu mogą być one użyte do enkapsulowania leków o przeciwnym ładunku. Rosi i jego współpracownicy opracowali anionowy MOF zbudowany z kationów cynku(II), adeniny oraz kwasu parabifenylodikarboksylowego [176]. Właściwości przechowywania oraz uwalniania były badane dla hydrochlorowej soli prokainamidu (lek przeciw arytmii). Lek ten usuwany jest szybko z organizmu i niezbędne jest jego częste przyjmowanie. Przy użyciu matrycy MOF uwalnianie go następuje stopniowo przez długi czas (72 godziny) bez naruszenia struktury matrycy. Materiały MOF są również proponowane jako nośniki dla leczniczych gazów. Tlenek azotu(II) (NO) ma wiele zastosowań w leczeniu: jest środkiem bakteriobójczym, przeciwzkrzepowym oraz wspomaga leczenie ran. Morris i jego współpracownicy badali przechowywanie oraz uwalnianie NO w materiałach MOF [177]. Badane materiały zawierały kationy Co lub Ni oraz anion kwasu 2,5-dihydroksytereftalowego. MOF-y te absorbowały siedem razy więcej NO niż jakiegokolwiek materiały wcześniej opisywane. Jednakże nie mogą one znaleźć biologicznego zastosowania ze względu na toksyczność Ni i Co. W pracy Morris'a dyskutowana jest zdolność materiałów MOF do adsorpcji i uwalniania różnych substancji terapeutycznych.

### 7.5. LUMINESCENCJA

Właściwości luminescencyjne materiałów MOF mogą być związane z obecnością w ich strukturze jonów (lub klasterów) metali czy organicznych ligandów posiadających właściwości luminescencyjne. Mogą one być również związane z obecnością w porach materiału MOF „cząsteczek-gości” o właściwościach luminescencyjnych.

W celu otrzymania luminoforów często stosuje się materiały MOF zawierające kationy lantanowców. Metale te charakteryzują się nie tylko różnorodnością koordynacji pozwalającą na otrzymanie szerokiej gamy struktur, ale również posiadają właściwości luminescencyjne (np. Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) [178]. Istotne znaczenie na fotofizyczne właściwości tych materiałów ma stosunek molowy metal/ligand, jak również dobór odpowiedniego liganda budującego szkielet MOF, zapewniającego odpowiednią ochronę przed wygaszeniem właściwości luminescencyjnych metalu. W niektórych przypadkach obecność drugiego metalu w szkielecie ma istotny wpływ na zdolności luminescencyjne pierwszego. Przykładem mogą być materiały EuMOF i Eu/TbMOF [179]. W mieszanym systemie obserwowano emisję zarówno Eu jak i Tb, jednak intensywność emisji Eu była większa w porównaniu do emisji Eu w EuMOF.

Otrzymywane są również materiały MOF zawierające w swej budowie łącznik organiczny będący luminoforem. W niektórych przypadkach jego połączenie z metalem (lub klasterem metalu) zwiększa jego właściwości luminescencyjne lub czas życia luminescencji w porównaniu z czystym roztworem tego związku organicznego. Przykładem mogą być materiały MOF otrzymane w wyniku reakcji kwasu *trans*-4,4'-stilbeno-dikarboksylowego z azotanem cynku w różnych rozpuszczalnikach.



kach [180]. Uzyskane materiały MOF posiadają dłuższy czas życia luminescencji w porównaniu do roztworów trans-stilbenu.

Właściwości luminescencyjne materiałów MOF mogą wynikać również z obecności w ich porach cząsteczek gości, np. materiał  $[\text{Cd}_3\text{L}_6](\text{BF}_4)_2(\text{SiF}_6)(\text{OH})_2 \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$  (L-2,6-di(4-triazolyl)pirydyna), w którym wpływ na właściwości luminescencyjne mają cząsteczki wody obecne w porach [181]. Cząsteczki wody mogą być usuwane i ponownie wprowadzane do przestrzeni porowatej materiału bez zniszczenia struktury sieci. Wykazano, że odwadnianie i ponowne wprowadzanie cząsteczek wody indukuje słabe oddziaływania pomiędzy ligandami i atomami centralnymi. Ogrzewanie materiału w różnych temperaturach prowadzi do otrzymania serii materiałów o różnym stopniu odwodnienia, emitujących promieniowanie w zakresie od UV do światła widzialnego w zależności od liczby cząsteczek wody w przestrzeni porowatej. Materiał  $[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{TBAPy})]$  (TBAPy= kwas 1,3,6,8-tetrakis(benzoeso)pirenowy) wykazuje fluorescencję wynikającą z obecności w szkieletcie łącznika organicznego posiadającego silne właściwości optyczne. Materiał ten wykazuje ponadto solwatochromizm, maksimum emisji, intensywność i czas życia emisji zależą od ilości i rodzaju cząsteczek gości (rozpuszczalnika) obecnych w przestrzeni porowatej [182]. Jego zdolności fluorescencyjne można zatem modyfikować przez odwracalne wprowadzanie do porów cząsteczek różnego rodzaju. Pozwala to na kontrolowane otrzymywanie materiałów o żądanych właściwościach luminescencyjnych.

## 7.6. SENSORY

Materiały MOF posiadające właściwości luminescencyjne oraz sorpcyjne, wykazujące selektywność kształtu względem sorbowanych cząsteczek mogą być wykorzystywane jako sensory (czujniki). W zastosowaniu materiałów MOF jako sensorów wykorzystuje się zmianę ich właściwości (np. optycznych), przejawiających się wzrostem lub spadkiem sygnału w wyniku kontaktu sensora z analizowaną substancją. Istotne znaczenie w zastosowaniu materiałów MOF jako sensorów ma możliwość i sposób regeneracji sensora po jego ekspozycji na działanie analizowanej substancji.

Istnieje grupa materiałów MOF wrażliwych na obecność jonów (anionów lub kationów) w roztworze. Przykładem może być materiał MOF-76 o ogólnym wzorze  $\text{Tb}(\text{BTC})$  [183]. Materiał ten okazał się czuły na obecność różnych anionów (zwłaszcza  $\text{F}^-$ ) w roztworze metanolu, co przejawiało się wzrostem jego właściwości luminescencyjnych. W roztworze metanolu następuje wygaszanie luminescencji atomów  $\text{Tb}^{3+}$ , w wyniku oddziaływania na nie grup O–H metanolu. Oddziaływania te są tłumione w wyniku tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy grupami O–H i analizowanymi anionami (np. fluorkami). Materiał MOF o wzorze  $[\text{Eu}(\text{pdc})_{1.5}(\text{dmf})] \cdot (\text{DMF})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  (pdc = anion pirydino-3,5- dikarboksyłowy) posiadający pirydyłowe zasadowe centra Lewisa wrażliwy jest natomiast na jony metali [184]. Charakter luminescencyjny tego materiału zmienia się w zależności od rodzaju

dodatkowego atomu metalu wiążącego się z centrum pirydylowym. Związanie atomu badanego metalu z centrum pirydynowym powoduje osłabienie wiązania tego centrum z jonami  $\text{Eu}^{3+}$ , co przejawia się zanikiem sygnału fluorescencyjnego. Wykazano, że metale alkaliczne i ziem rzadkich wywierają niewielki wpływ na właściwości luminescencyjne tego materiału, natomiast skoordynowanie innych jonów, np.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , powoduje znaczne wygaszenie luminescencji. W związku z tym materiał ten może służyć do detekcji związków zawierających te metale grup przejściowych.

Materiały MOF mogą również służyć do detekcji cząsteczek obojętnych. Etanol, aceton, DMF i inne małe cząsteczki wprowadzone do przestrzeni wewnętrzporowatej materiału  $\text{Eu}(\text{BTC})$  (z niecałkowicie związanymi kationami  $\text{Eu}^{3+}$ ) powodują zwiększenie lub wygaśnięcie w różnym stopniu luminescencji materiału [185]. Materiał  $\text{Zn}_3(\text{BTC}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  okazał się natomiast wrażliwy na obecność amin [186]. Wprowadzanie etyloaminy w różnych ilościach wpływało na intensywność emisji (wygaszanie fluorescencji), wskazując na dużą wrażliwość tego materiału na obecność aminy. Również inne materiały MOF, zawierające w swym szkieletcie Zn i BTC, wykazywały wrażliwość na obecność amin [187]. Materiały ITQMOF-1 i ITQMOF-2, zawierające w swym szkieletcie silnie hydrofobowy ligand HFIPBB (kwas 4,4'-(heksafluoroizopropylideno)-bis benzoesowy) i atomy różnych lantanowców, mogą być stosowane jako sensory etanolu [44]. Obecność cząsteczek etanolu powoduje gwałtowne wygaszanie fotoluminescencji, która jest całkowicie regenerowana w przepływie powietrza. Ważną zaletą tych materiałów, w przeciwieństwie do innych lantanowcowych materiałów MOF jest brak wpływu wody na właściwości luminescencyjne i czas życia luminescencji, co związane jest z obecnością w ich strukturze hydrofobowego ligandu HFIPBB. Pozwala to na detekcję etanolu zarówno w powietrzu jak i w wodzie.

Wykorzystanie materiałów MOF jako czujników może być związane nie tylko ze zmianami ich właściwości luminescencyjnych. Materiał ZIF-8, naniesiony cienką warstwą na szkło, może być wykorzystany jako sensor dzięki występowaniu interferencji Fabry-Perot'a. W wyniku kontaktu z propanem obserwuje się przesunięcie (red shift) w widmie UV-vis. Obserwuje się tutaj efekt selektywności kształtu: materiał jest wrażliwy na obecność propanu i n-butanu, natomiast nie można wykryć przy jego użyciu cykloheksanu [188]. Właściwości sensorowe materiałów MOF mogą być również oparte na adsorpcji przez nie określonych cząsteczek i zamianie energii adsorpcji molekuł na energię mechaniczną (ang. *sensors for stress-induced chemical detection*). Takie sensory, charakteryzujące się wysoką czułością, odwracalnością i selektywnością, otrzymywane są przez naniesienie cienkiej warstwy materiału MOF na nośnik. Przykładem może być materiał HKUST-1 czuły na obecność pary wodnej, par metanolu i etanolu, niewrażliwy natomiast na tlen i azot [189]. Właściwości sensorowe materiałów MOF mogą być również związane z ich hydrofobowością, np. hydrofilowy materiał Li-1,3-benzenodikarboksylowy może służyć do oznaczenia małych polarnych cząsteczek (woda, metanol), natomiast jest niewrażliwy na związki hydrofobowe (THF, aceton) [190].

## PODSUMOWANIE

Pierwsza dekada intensywnych badań nowej generacji sit molekularnych organiczno-nieorganicznych była niezwykle owocna. Liczba nowych materiałów MOF sięga już kilka tysięcy. Poszukiwania nowych materiałów i nowych metod syntezy oraz modyfikacji są ciągle dynamicznie rozwijane. Pojawiają się ciągle nowe możliwości ich zastosowań. Niezwykle burzliwy rozwój badań powoduje pewien chaos w obszernej bazie literaturowej, ale pojawiają się już próby uogólnień, klasyfikacji grup i typów materiałów MOF, a także propozycje systematycznego nazewnictwa. Jeśli nawet nie prowadzi się jeszcze produkcji tych materiałów w dużej skali przemysłowej (jak to miało miejsce w przypadku zeolitów wkrótce po odkryciu metod ich syntezy) to można oczekiwać, że odegrają one wielką rolę zarówno w technologii przemysłowej jak i w badaniach podstawowych.

## PODZIĘKOWANIA

Patryk Florczak dziękuje za pomoc finansową w ramach grantu Nr N N204 020639, a Ewa Janiszewska w ramach grantu Nr N N204 119238.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.W.M. Bain, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, Rutledge and Sons London 1932.
- [2] E.M. Flanigen, E.M.F.P.A.J.H. van Bekkum, J.C. Jansen, [w:] *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Editon edn., 2001, Vol. 137, str. 11–35.
- [3] R.M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2185.
- [4] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5963.
- [5] R.M. Barrer, P.J. Denny, *J. Chem. Soc.*, 1961, 971.
- [6] U.S. Patent 3,702,886 Pat., 1972.
- [7] U.S. Patent 3,308,069 Pat., 1967.
- [8] U.S. Patent 4,061,724 Pat., 1977.
- [9] US Patent, 4,310,440 Pat., 1982.
- [10] M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Zeolites*, 1988, **8**, 362.
- [11] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T. W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834.
- [12] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 680.
- [13] K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, T. Tatsumi, *Science*, 2003, **300**, 470.
- [14] K. Yamamoto, Y. Nohara, Y. Domon, Y. Takahashi, Y. Sakata, J. Plevert, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 3913.
- [15] U. Diaz, J.A. Vidal-Moya, A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2006, **93**, 180.
- [16] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9611.
- [17] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, 2002, **416**, 304.
- [18] K.A. Hofmann, F. Kuspert, *Anorg. Chem.*, 1897, **15**, 204.
- [19] M. Fujita, [w:] *Metal-Organic Frameworks Design and Application*, ed. L.R. MacGillivray, A JOHN WILEY & SONS, INC., Hoboken, New Jersey, Editon edn., 2010.

- [20] J.H. Rayner, H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 1952, 319.
- [21] J.C. Bailar, Jr, *Prep. Inorg. React.*, 1964, **1**, 1.
- [22] K. Biradha, A. Ramanan, J.J. Vittal, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 2969.
- [23] E.A. Tomic, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, **9**, 3745.
- [24] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 626.
- [25] M.J. Zaworotko, S. Subramanian, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2127.
- [26] O.M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 10401.
- [27] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1725.
- [28] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276.
- [29] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705.
- [30] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1998, **71**, 1739.
- [31] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.
- [32] F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R.G. Bell, C. Mellot-Draznieks, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 8487.
- [33] P.K. Thallapally, J. Tian, M. Radha Kishan, C.A. Fernandez, S.J. Dalgarno, P.B. McGrail, J.E. Warren, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16842.
- [34] C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N.A. Ramsahye, G. Maurin, P.L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, G. Férey, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2246.
- [35] F. Millange, C. Serre, N. Guillou, G. Férey, R.I. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4100.
- [36] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469.
- [37] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040.
- [38] P. Horcajada, S. Surble, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Greneche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.*, 2007, 2820.
- [39] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguénard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1373.
- [40] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 281.
- [41] G. Férey, Z.G.J.C. Ruren Xu, Y. Wenfu, [w:] *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, edn., 2007, vol. Volume 170, str. 66–84.
- [42] S.S.Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148.
- [43] K.O. Kongshaug, H. Fjellvåg, *Solid State Sci.*, 2002, **4**, 443.
- [44] B.V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J.L. Jordá, H. García, D. Ananias, L.D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 1080.
- [45] M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, **99**, 4900.
- [46] A.P. Cote, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M. O'Keeffe, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, *Science*, 2005, **310**, 1166.
- [47] F. Gandara, A.D. Andres, B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M.A. Monge, D.M. Proserpio, N. Snežko, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 378.
- [48] A. Manton, L. Massuger, P. Rabu, C. Palivan, L.B. McCusker, A. Taubert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2517.
- [49] D.F. Sava, V.C. Kravtsov, F. Nouar, L. Wojtas, J.F. Eubank, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3768.
- [50] A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Accounts Chem. Res.*, 2009, **43**, 58.

- [51] X.-S. Wang, S. Ma, D. Sun, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16474.
- [52] A. Corma, H. Garcia, F.X. Llabres i Xamena, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4606.
- [53] S.-i. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, **34**, 240.
- [54] A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, R.K. Feller, *Chem. Commun.*, 2006, 4780.
- [55] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, **73**, 3.
- [56] M.J.C. Ordóñez, K. Jr. Balkus, J.P. Ferraris, I.H. Musselman, *J. Membrane Sci.*, 2010, **361**, 28.
- [57] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519.
- [58] M. Latroche, S. Surble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S.H. Jung, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 8227.
- [59] P. Chowdhury, C. Bikkina, D. Meister, F. Dreisbach, S. Gumma, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2009, **117**, 406.
- [60] S. Qiu, G. Zhu, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2891.
- [61] Y.-Q. Tian, Y.-M. Zhao, Z.-X. Chen, G.-N. Zhang, L.-H. Weng, D.-Y. Zhao, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 4146.
- [62] M. Eddaoudi, H. Li, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1391.
- [63] A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S.L. James, *Cryst. Eng. Comm.*, 2006, **8**, 211.
- [64] M. Schlessinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2010, **132**, 121.
- [65] U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse, H. Wessel, WO 2005/049892, 2005, BASF Aktiengesellschaft.
- [66] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 191.
- [67] Z. Ni, R.I. Masel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12394.
- [68] R. Custelcean, M.G. Gorbunova, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16362.
- [69] M.E. Kosal, J.-H. Chou, S.R. Wilson, K.S. Suslick, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 118.
- [70] S.R. Halper, L. Do, J.R. Stork, S.M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15255.
- [71] M. Kawano, T. Kawamichi, T. Haneda, T. Kojima, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 15418.
- [72] Z. Wang, S.M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1315.
- [73] B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1546.
- [74] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, *Nature*, 2000, **404**, 982.
- [75] Z. Xu, S. Lee, Y.H. Kiang, A.B. Mallik, N. Tsomaia, K.T. Mueller, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 637.
- [76] Z. Wang, S.M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12368.
- [77] A. Vimont, J.-M. Goupil, J.-C. Lavalley, M. Daturi, S. Surble, C. Serre, F. Millange, G. Férey, N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3218.
- [78] K.L. Mulfort, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9604.
- [79] Y. Li, R.T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8136.
- [80] Y. Li, F.H. Yang, R.T. Yang, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 3405.
- [81] M. Sabo, A. Henschel, H. Frode, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3827.
- [82] S. Proch, J. Herrmannsdörfer, R. Kempe, C. Kern, A. Jess, L. Seyfarth, J. Senker, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 8204.
- [83] G.L.T. Gadzikwa, C.L. Stern, S.R. Wilson, J.T. Hupp, S.T. Nguyen, *Chem. Commun.*, 2008, 5493.
- [84] Z. Wang, S.M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4699.
- [85] G.B. Gardner, D. Venkataraman, J.S.M.A.S. Lee, *Nature*, 1995, **374**, 792.
- [86] O.M. Yaghi, G.M. Li, H.L. Li, *Nature*, 1995, **378**, 703.
- [87] B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1546.
- [88] Y. Liu, G. Li, X.L. and Y. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 6301.
- [89] M. Oh, A.C.A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 5492.
- [90] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 6296.
- [91] Y.K. Hwang, D.Y. Hong, J.S. Chang, S.H. Jung, Y.K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, A.G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4144.

- [92] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8940.
- [93] S.S. Kaye, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **130**, 806.
- [94] K.K. Tanabe, Z. Wang, S.M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8508.
- [95] Z. Wang, K.K. Tanabe, S.M. Cohen, *Inorg. Chem.*, 2008, **48**, 296.
- [96] T. Haneda, M. Kawano, T. Kawamichi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1578.
- [97] M.J. Ingleson, J.P. Barrio, J.B. Guilbaud, Y.Z. Khimyak, M.J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 2008, 2680.
- [98] W. Morris, C.J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12626.
- [99] E. Dugan, Z. Wang, M. Okamura, A. Medina, S.M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2008, 3366.
- [100] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, *Nature*, 2000, **404**, 982.
- [101] Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai, K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14354.
- [102] M.J. Ingleson, J.P. Barrio, J. Bacsá, C. Dickinson, H. Park, M.J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 2008, 1287.
- [103] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1304.
- [104] A.G. Doyle, E.N. Jacobsen, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5713.
- [105] R. Custelcean, B.A. Moyer, V.S. Bryantsev, B.P. Hay, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **6**, 555.
- [106] S.S. Han, W.A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8422.
- [107] A. Blomqvist, C.M.S. Araujo, P. Srepusharawoot, R. Ahuja, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2007, **104**, 20173.
- [108] F. Schroder, D. Esken, M. Cokoja, M.W.E. van den Berg, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Walszcek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret, R.A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6119.
- [109] R.J. Kuppler, D.J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 3042.
- [110] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 2003, **300**, 1127.
- [111] D. Zhao, D.Q. Yuan, H.C. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 2008, 222.
- [112] M. Hirscher, B. Panella, *Scr. Mater.*, 2007, **56**, 809.
- [113] D.J. Collins, H.C. Zhou, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3154.
- [114] A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3494.
- [115] H. Furukawa, M.A. Miller, O.M. Yaghi, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3197.
- [116] S.K. Bhatia, A.L. Myers, *Langmuir*, 2006, **22**, 1688.
- [117] Q. Wang, J.K. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 577.
- [118] L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, **44**, 4670.
- [119] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J.A. Fillinger, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1858.
- [120] M. Dinca, A. Dailly, C. Tsay, J.R. Long, *Inorg. Chem.*, 2007, **47**, 11.
- [121] D.H. Jung, D. Kim, T.B. Lee, S.B. Choi, J.H. Yoon, J. Kim, K. Choi, S.-H. Choi, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 22987.
- [122] S. Ma, J. Eckert, P.M. Forster, J.W. Yoon, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, C.D. Collier, J.B. Parise, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15896.
- [123] M. Dinca, J.R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 6766.
- [124] E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylanakis, G.E. Froudakis, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 1572.
- [125] P. Dalach, H. Frost, R.Q. Snurr, D.E. Ellis, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 9278.
- [126] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1725.
- [127] R.T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.



- [128] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons (Asia) Pet Ltd., Singapore 2007.
- [129] J.-R. Li, R.J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477.
- [130] S. Ma, D. Sun, X.-S. Wang, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, **46**, 2458.
- [131] S. Ma, X.-S. Wang, C.D. Collier, E.S. Manis, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 8499.
- [132] M. Dinca, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9376.
- [133] S.Q. Ma, X.S. Wang, D.Q. Yuan, H.C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 4130.
- [134] M. Dinca, A.F. Yu, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8904.
- [135] D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, L.C. Kobayashi, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 3914.
- [136] B. Chen, C. Liang, J. Yang, D.S. Contreras, Y.L. Clancy, E.B. Lobkovsky, O.M. Yaghi, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2006, **45**, 1390.
- [137] H. Guo, G. Zhu, I.J. Hewitt, S. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1646.
- [138] S. Couck, J.F.M. Denayer, G.V. Baron, T. Remy, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6326.
- [139] R. Tannenbaum, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 550.
- [140] B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M.A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2429.
- [141] K.S. Suslick, P. Bhyrappa, J.H. Chou, M.E. Kosal, S. Nakagaki, D.W. Smithenry, S.R. Wilson, *Accounts Chem. Res.*, 2005, **38**, 283.
- [142] S.-H. Cho, B. Ma, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, T.E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.*, 2006, 2563.
- [143] C. Baleizao, H. Garcia, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 3987.
- [144] A. Abad, C. Almela, A. Corma, H. Garcia, *Chem. Commun.*, 2006, 3178.
- [145] C.L. Hill, T.M. Anderson, J.W. Han, D.A. Hillesheim, Y.V. Geletii, N.M. Okun, R. Cao, B. Botar, D.G. Musaev, K. Morokuma, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2006, **251**, 234.
- [146] Y.K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, H. Seo, M. Yoon, J. Kim, S.H. Jung, C. Serre, G. Férey, *Appl. Catal., A*, 2009, **358**, 249.
- [147] R.-Q. Zou, H. Sakurai, S. Han, R.-Q. Zhong, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8402.
- [148] R.-Q. Zou, H. Sakurai, Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 2542.
- [149] Z.-T. Yu, Z.-L. Liao, Y.-S. Jiang, G.-H. Li, G.-D. Li, J.-S. Chen, *Chem. Commun.*, 2004, 1814.
- [150] P. Mahata, G. Madras, S. Natarajan, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 13759.
- [151] M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F.X. Llabrés i Xamena, H. Garcia, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 5106.
- [152] T. Tachikawa, J.R. Choi, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 14090.
- [153] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, **73**, 81.
- [154] S. Horike, M. Dinca, K. Tamaki, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5854.
- [155] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.*, 2008, 4192.
- [156] M.C. Bernini, F. Gándara, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, E.V. Brusau, G.E. Narda, M.Á. Monge, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 4896.
- [157] T. Uemura, R. Kitaura, Y. Ohta, M. Nagaoka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 4112.
- [158] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2607.
- [159] M. Banerjee, S. Das, M. Yoon, H.J. Choi, M.H. Hyun, S.M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7524.
- [160] S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R.W. Fischer, R.A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 6237.
- [161] S. Hermes, F. Schroder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R.A. Fischer, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2464.
- [162] M. Muller, S. Hermes, K. Kaehler, M.W.E. van den Berg, M. Muhler, R.A. Fischer, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 4576.

- [163] M. Muller, X. Zhang, Y. Wang, R.A. Fischer, *Chem. Commun.*, 2009, 119.
- [164] N.V. Maksimchuk, M.N. Timofeeva, M.S. Melgunov, A.N. Shmakov, Y.A. Chesalov, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, *J. Catal.*, 2008, **257**, 315.
- [165] C.-Y. Sun, S.-X. Liu, D.-D. Liang, K.-Z. Shao, Y.-H. Ren, Z.-M. Su, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1883.
- [166] F. Marquez, H. Garcia, E. Palomares, L. Fernandez, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 6520.
- [167] M. Alvaro, J.F. Cabeza, A. Corma, H. Garcia, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8074.
- [168] T. Uemura, K. Kitagawa, S. Horike, T. Kawamura, S. Kitagawa, M. Mizuno, K. Endo, *Chem. Commun.*, 2005, 5968.
- [169] L. Pan, H. Liu, X. Lei, X. Huang, D.H. Olson, N.J. Turro, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 542.
- [170] B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5390.
- [171] W.J. Rieter, K.M.L. Taylor, H. An, W. Lin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9024.
- [172] K.E. deKrafft, Z. Xie, G. Cao, S. Tran, L. Ma, O.Z. Zhou, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 9901.
- [173] K.M.L. Taylor, W.J. Rieter, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14358.
- [174] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 5974.
- [175] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N.A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6774.
- [176] J. An, S.J. Geib, N.L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8376.
- [177] A.C. McKinlay, B. Xiao, D.S. Wragg, P.S. Wheatley, I.L. Megson, R.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10440.
- [178] B.D. Chandler, D.T. Cramb, G.K.H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10403.
- [179] D.T. de Lill, A. de Bettencourt-Dias, C.L. Cahill, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 3960.
- [180] C.A. Bauer, T.V. Timofeeva, T.B. Settersten, B.D. Patterson, V.H. Liu, B.A. Simmons, M.D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7136.
- [181] Y.-Q. Huang, B. Ding, H.-B. Song, B. Zhao, P. Ren, P. Cheng, H.-G. Wang, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Chem. Commun.*, 2006, 4906.
- [182] K.C. Stylianou, R. Heck, S.Y. Chong, J. Bacska, J.T.A. Jones, Y.Z. Khimiyak, D. Bradshaw, M.J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4119.
- [183] B. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian, E.B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6718.
- [184] B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F.R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 500.
- [185] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, E.B. Lobkovsky, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1693.
- [186] L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang, *Chem. Commun.*, 2008, 3642.
- [187] X. Zou, G. Zhu, I.J. Hewitt, F. Sun, S. Qiu, *Dalton T.*, 2009, 3009.
- [188] G. Lu, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7832.
- [189] M.D. Allendorf, R.J.T. Houk, L. Andruszkiewicz, A.A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K.A. Gall, P.J. Hesketh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14404.
- [190] Y.-Y. Liu, J. Zhang, F. Xu, L.-X. Sun, T. Zhang, W.-S. You, Y. Zhao, J. Zeng, Z. Cao, D. Yang, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 3127.
- [191] S. Bordiga, L. Regli, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P.S. Wheatley, R.E. Morris, A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 2676.