

**STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI
FIZYKOCHEMICZNE POLIMERÓW
KOORDYNACYJNYCH ORAZ MATERIAŁÓW
TYPU MOF KADMU(II) I CYNKU(II)**

**STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL
PROPERTIES OF COORDINATION POLYMERS
AND MOF MATERIALS BASED ON CADMIUM(II)
AND ZINC(II)**

**Kacper Pobłocki, Joanna Drzeżdżon*,
Dagmara Jacewicz**

*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: joanna.drzezdzon@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Struktury i metody otrzymywania polimerów koordynacyjnych kadmu(II) i cynku(II)
 - 1.1. Struktury i otrzymywanie polimerów koordynacyjnych kadmu(II)
 - 1.2. Struktury i otrzymywanie polimerów koordynacyjnych cynku(II)
2. Właściwości fizykochemiczne polimerów koordynacyjnych kadmu(II) i cynku(II)
 - 2.1. Właściwości fizykochemiczne polimerów koordynacyjnych kadmu(II)
 - 2.2. Właściwości fizykochemiczne polimerów koordynacyjnych cynku(II)
3. Sieci metaliczno-organiczne typu MOF kadmu(II) i cynku(II)
 - 3.1. Struktury i metody otrzymywania materiałów typu MOF kadmu(II)
 - 3.2. Struktury i metody otrzymywania materiałów typu MOF cynku(II)
4. Zastosowanie materiałów typu MOF kadmu(II) i cynku(II)
 - 4.1. Praktyczne zastosowanie materiałów typu MOF kadmu(II)
 - 4.2. Praktyczne zastosowanie materiałów typu MOF cynku(II)


Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane


Kacper Pobłocki ukończył studia I stopnia na kierunku Chemia – Biomedyczna na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w 2021 roku. Temat jego pracy licencjackiej dotyczył zastosowania związków kompleksowych wanadu(IV) jako katalizatorów w reakcji oligomeryzacji olefin. Jego zainteresowania skupiają się na syntezie metaloorganicznej oraz wykorzystywaniem związków kompleksowych w środowisku, układach biologicznych i terapii antynowotworowej.



 <https://orcid.org/0000-0001-6428-1495>


Dr Joanna Drzeżdżon - jest pracownikiem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UG w 2012 roku, tam również otrzymała w 2017 r. stopień doktora. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad syntezą oraz właściwościami fizykochemicznymi w tym antyoksydacyjnymi związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych, a także zastosowań związków kompleksowych chromu(III), wanadu(IV) oraz kobaltu(II) jako katalizatorów polimeryzacji olefin. Jest współautorką 49 publikacji naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, a także 2 patentów. Opiekun Koła Naukowego Biznesu Chemicznego funkcjonującego na Wydziale Chemii UG.



 <https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

Dr hab. Dagmara Elżbieta Jacewicz, prof. nadzw. - UG urodziła się 30 września 1976 roku w Bolesławcu. Po ukończeniu szkoły podstawowej kontynuowała tamże edukację w I Liceum Ogólnokształcącym im. Władysława Broniewskiego. Studiowała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, gdzie w 2001 roku obroniła pracę magisterską. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Pracę doktorską obroniła w 2005 roku, za którą otrzymała nagrodę Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W lipcu 2015 roku uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego na Wydziale Chemii UG. Od 2004 roku pracuje na Wydziale Chemii jako asystent, adiunkt i profesor nadzwyczajny (od 2016). Jej zainteresowania badawcze koncentrują się na chemii związków kompleksowych, kinetyce reakcji oraz na biosensorach molekularnych, a w szczególności na ich zastosowaniach do oznaczania tlenku azotu(IV) i tlenku węgla(IV) w materiale biologicznym. Jej dorobek naukowy obejmuje ponad 100 prac naukowych, z czego 93 to publikacje wydane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Jest współautorką ponad 100 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



 <https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

ABSTRACT

In 1964, J.C. Bailat Jr. was one of the first scientists who use coordination polymers in his research. He established the rules of structure and the composition of compounds containing metal ions and organic ligands connected by coordination bonds to form layered or chain structures. He compared inorganic compounds belonging to polymeric species with organic polymers.

The term Metal Organic Frameworks (MOF) was first used in the publication by O. M. Yaghia. Crystalline, microporous structures contain rigid organic ligands (used interchangeably: organic building blocks) that bind metal ions. This is called reticular synthesis. MOF surface area values usually range from 1000 to 10000 m^2/g^{-1} , thus exceeding the area values of traditional porous materials such as zeolites and carbons. Metal Organic Frameworks create porous three-dimensional structures, unlike coordination polymers. Inorganic minerals from the aluminosilicate group are used in the widespread heterogeneous catalysis and processes such as: adsorption and ion exchange, while compared to Metal Organic Frameworks, shows a lower potential than zeolites, moreover, the design of structures is less precise and rational due to the lack of shape, size and control functionalization of pores. To date, MOF are the most diverse and most numerous class of porous materials. All aspects have made them ideal structures for storing fuels such as hydrogen and methane. They are perfect for catalytic reactions and are good materials for capturing pollutants, e.g. CO_2 .

The number of publications on coordination polymers (CP), Metal Organic Frameworks (MOF) or a group of hybrid compounds (organic-inorganic) increased tenfold at the turn of 2005, which proves the growing interest in this field by scientists around the world.

MOF diversity in terms of structure, size, geometry, functionality and flexibility of MOF has led to the study of over 20,000 different MOF's over the past decade. The search for new materials consists of combining molecular building blocks with the desired physicochemical properties. To produce a solid, porous material that can be used in the construction of a "molecular scaffold", rigid organic moieties, which are described in the literature as rods, must be combined with multi-core, inelastic inorganic clusters that act as joints (also called SBU secondary building units). By design, multi-core cluster nodes are able to impart thermodynamic stability through strong covalent bonds and mechanical stability due to coordination bonds that can stabilize the position of metals in the molecule. This property contrasts with those of the unstable single coordination polymers. The size and most importantly the chemical environment of the resulting voids are determined by the length and functions of the organic unit. Therefore, adjusting the appropriate properties of the material is made by appropriate selection of the starting materials.

The isoretical method made it possible to use MOF structures with large pores (98 Å and low densities (0.13 g/cm³). This method involves changing the size and nature of Metal Organic Frameworks without changing the topology of their substrate. Thanks to this, it was possible to include large molecules such as vitamins (e.g. B₁₂) or proteins (e.g. green fluorescence protein) into their structure and use the pores as reaction vessels. The thermal and chemical stability of many MOFs has made them amenable to functionalization by post-synthetic covalent organic complexes with metals. These properties make it possible to significantly improve gas storage in MOF structures and have led to their extensive research into the catalysis of organic reactions, activation of small molecules such as hydrogen, methane and water, gas separation, biomedical imaging and conductivity. Currently, methods of producing nanocrystals and MOF super crystals for their incorporation into specialized devices are being developed. Crystalline structures of MOF's are formed by creating strong bonds between inorganic and organic units. Careful selection of MOF components produces crystals of giant porosity, high thermal and chemical stability. These features allow the interior of the MOF to be chemically altered to separate and store gases. The uniqueness of MOF materials is that they are the only solids to modify and increase the particle size without changing the substrate topology.

Keywords: coordination polymers, Metal Organic Frameworks, cadmium(II) compounds, zinc(II) compounds

Słowa kluczowe: polimery koordynacyjne, sieci metaliczno-organiczne, związki kadmu(II), związki cynku(II)

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

1,3-BDC	– Anion kwasu 1,3-benzenodikarboksylowanego
1,4-BDC	– Anion kwasu 1,4-benzenodikarboksylowanego
4-PTZ	– 5-(4-pirydylo)tetrazolan
BET	– Procedura określania powierzchni właściwej ciał stałych za pomocą analizy izoterm adsorpcji
BIME	– 1,2-bis(imidazo-1'-yl)etan
BIX	– 1,4-bis(metylo-1-yl-imidazol)benzen
BPB	– 1,4-Di(1H-pyrazol-4-yl)benzen
BPY	– 4,4'-bipirydyna
BTB	– Anion kwasu 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)-benzenowego
BTX	– 1,4-bis(metylo-1-yl-triazol)benzen
Cd-PDA	– Związek typu MOF składający się z klastra kadmu(II) i anionu 9-fenylokarbozylo-3,6-dikarboksylanowego
CH ₃ O-H ₂ IP	– Kwas 5-metoksyizoftalowy
CH ₃ O-IP	– Anion 5-metoksyizoftalowy
CP	– Polimery koordynacyjne (ang. <i>Coordination Polymers</i>)
DABCO	– 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan
DEF	– Dietyloformamid
DMA	– N,N-dimetyloacetamid
DMF	– Dimetyloformamid
H ₂ BDC	– Kwas 1,4-benzenodikarboksylowy (Kwas tereftalowy)
H ₂ PDA	– Kwas 9-fenylokarbazolo-3,6-dikarboksylowy
H ₃ BTC	– Kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy
H ₃ TMA	– Kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy
ILCT	– Intraligandowy transfer ładunku (z ang. <i>Intraligand Charge-Transfer</i>)
INS	– Spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów (z ang. <i>Inelastic Neutron Scattering Spectroscopy</i>)
IRMOF	– Izoretikularny związek metaloorganiczny typu MOF (ang. <i>IsoReticular Metal-Organic Framework</i>)
MIL	– Materiały z Instytutu Lavoisiera (ang. <i>Materials from Institut Lavoisier</i>)
MOF	– Sieci metaliczno-organiczne (z ang. <i>Metal Organic Frameworks</i>)
MOF-177, Zn ₄ O(BTB) ₂	– Związek typu MOF składający się z klastra cynku(II) oraz jonów kwasu 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowego
MOF-5, Zn ₄ O(BDC) ₃	– związek typu MOF składający się z klastra cynku(II) oraz jonów kwasu tereftalowego
p-NA	– Para-nitroanilina
SBU	– Drugorzędowe Jednostki Budulcowe
SSE	– Elektrolit w stanie stałym
SXRD	– Synchrotronowa dyfrakcja rentgenowska (z ang. <i>Synchrotron X-ray diffraction</i>)
TGA	– Analiza termogravimetryczna

WPROWADZENIE

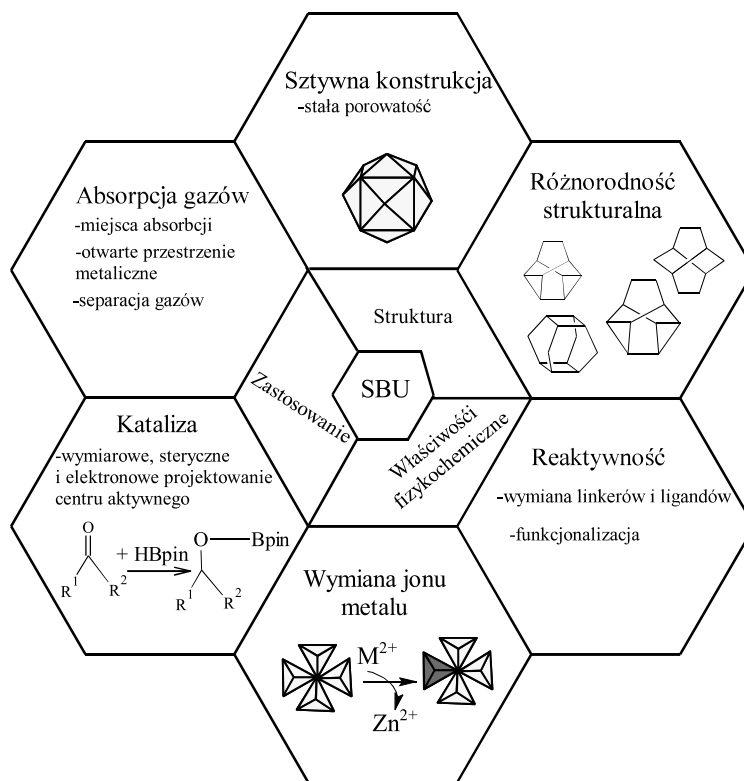
W 1964 roku J.C Bailat Jr wykorzystał w swoich badaniach polimery koordynacyjne. Ustalił zasady budowy oraz skład, w który wchodzi jony metali i organiczne ligandy połączone wiązaniami koordynacyjnymi tworząc warstwowe bądź łańcuchowe struktury [1].

W ostatniej dekadzie wzrosła liczba publikacji naukowych dotyczących syntezy materiałów typu MOF zwanych sieciami metaliczno-organicznymi. Struktury te są skonstruowane poprzez łączenie nieelastycznych klastrów nieorganicznych, które działają jak stawy (zwane również drugorzędowymi jednostkami budulcowymi (z ang. *SBU* - *Secondary Building Units*), z linkerami organicznymi, połączone wiązaniami koordynacyjnymi. Ich powierzchnia zwykle mieści się w zakresie od 1000 do 10000 m²/g⁻¹, tym samym przewyższając wartości pół powierzchni właściwych, tradycyjnych materiałów porowatych, takich jak zeolity [2]. Z założenia wielordzeniowe węzły klastra, są w stanie nadać stabilność termodynamiczną związkom typu MOF, poprzez silne wiązania kowalencyjne oraz stabilność mechaniczną dzięki wiązaniom koordynacyjnym, które mogą stabilizować położenie metali w cząsteczce. Ta właściwość kontrastuje z właściwościami niestabilnych pojedynczych polimerów koordynacyjnych. Rozmiar i co najważniejsze środowisko chemiczne powstałych pustych przestrzeni są określane przez długość i funkcje jednostki organicznej. W związku z tym, dostosowanie odpowiednich właściwości materiału jest dokonywane poprzez odpowiedni wybór materiałów wyjściowych [3]. Do tworzenia otwartych, porowatych przestrzeni wykorzystywana jest synteza siatkowa. Tworzenie struktur jest wyjątkowe ze względu na różnorodność, z jaką SBU i ligandy organiczne mogą być łączone ze sobą. Pozwala to na uzyskiwanie ciekawych właściwości fizykochemicznych oraz wykorzystywanie sieci metaliczno-organicznymi w magazynowaniu gazów, separacji, reakcjach katalitycznych, obrazowaniu biomedycznym, w akumulatorach litowo-jonowych, ogniwach słonecznych a w szczególności w technologii energetycznej np. w produkcji ogniw paliwowych czy superkondensatorów (rysunek 1). Szerokie zastosowanie uczyniły je przedmiotami szeroko zakrojonych badań oraz sprawiły, że są produkowane na skalę przemysłową [1-3].

Dzięki zmianom rozmiaru i charakteru sieci metaliczno-organicznymi możliwa była synteza struktur z dużymi porami (98 Å) i małymi gęstościami (0,13 g/cm³). Główną zaletą metody izoretycznej jest stała topologia podłoża, co pozwala na addycje dużych cząsteczek takich jak witaminy (np. B₁₂) czy białka (np. białko zielonej fluorescencji) i wykorzystanie porów jako naczyń reakcyjnych, co wyróżnia je na tle innych struktur [4].

Wzrasta również zainteresowanie urządzeniami do magazynowania energii, generowanej przez zielone źródła, jest to spowodowane poszukiwaniem tańszych rozwiązań, dłuższą autonomią, miniaturyzacją przenośnych urządzeń oraz coraz większym popytem na samochody hybrydowe i elektryczne. Superkondensatory, zwane

również elektrochemicznymi kondensatorami, mogą magazynować dużą ilość energii i przenosić dużą moc w bardzo krótkim okresie dlatego przewiduje się, że będą najlepszymi rozwiązaniami w technologii przenośnych urządzeń elektronicznych czy pojazdów hybrydowych [5,6].



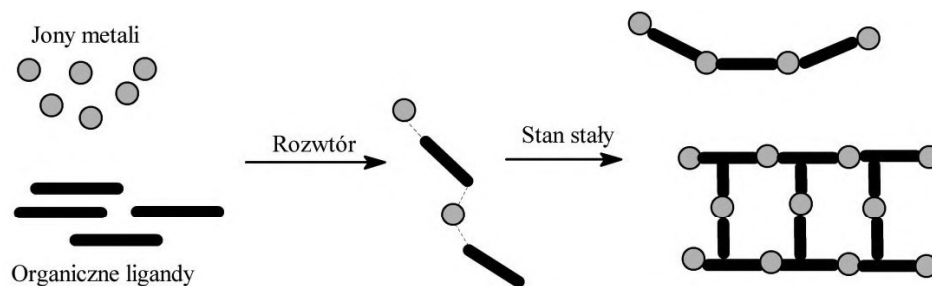
Rysunek 1. Wpływ SBU na strukturę, właściwości fizykochemiczne i zastosowania MOF [7]

Figure 1. The influence of SBU on authorities, physicochemical properties and applications of MOF [7]

1. STRUKTURY I METODY OTRZYMYWANIA POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH KADMU(II) I CYNKU(II)

1.1. STRUKTURY I OTRZYMYWANIE POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH KADMU(II)

Polimery koordynacyjne na początku XXI wieku wzbudziły duże zainteresowanie naukowców. Możliwość licznych modyfikacji strukturalnych jakie można było uzyskać łącząc ze sobą różne ligandy organiczne i jony metali uzyskując w ten sposób związki chemiczne o optymalnych właściwościach fizykochemicznych (rysunek 2).



Rysunek 2. Tworzenie polimerów koordynacyjnych [1]
 Figure 2. Formation of coordination polymers [1]

Kilka bardzo interesujących przykładów brył koordynacyjnych opartych na strukturach cyklicznych uzyskano stosując ligandy pomostowe zawierające N-donorowe atomy, takie jak: 4,4'-bipirydynę i pirazynę [8-10]. Wykorzystywano w analogiczny sposób wielofunkcyjne ligandy zawierające O-donorowe atomy, takie jak aniony polikarboksyłanowe. Jako element budulcowy do syntezy niektórych z nich użyto, TMA wykazujący zdolności do tworzenia struktur koordynacyjnych o różnych rozmiarach i kształtach oraz wykazujące silne emisje fluorescencyjne. W 2002 roku otrzymano trzy nowe kompleksy polimerów koordynacyjnych kadmu(II): $\text{Cd}_3\text{TMA}_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Cd}_3\text{TMA}_2 \cdot \text{DABCO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Cd}_3\text{HTMA}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (3). Wszystkie wyżej wymienione polimery koordynacyjne otrzymywane zostały w reakcji hydrotermalnej. Związek $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{25}\text{Cd}_3$ (1) krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej $\text{C2}/c$, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Cd}_3$ (2) krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej $\text{P2}(1)/c$, a $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_{26}\text{Cd}_3$ (3) w trygonalnej $\text{P3}1c$. Jony $\text{Cd}(\text{II})$ skoordynowane są z organicznym ligandem TMA, w sposób dwukleszczowy - zsyntezowany związek $\text{Cd}_3\text{TMA}_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ (1) tworzy struktury w kształcie litery T. Struktura $\text{Cd}_3\text{TMA}_2 \cdot \text{DABCO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (2) przypomina gęstą siatkę, natomiast $\text{Cd}_3\text{HTMA}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (3) podobna jest do porowatej struktury plastra miodu. Te trzy kompleksy wykazują silną emisję fluorescencyjną pasma przy długości fali $\lambda = 355 \text{ nm}$ dla (1), 437 nm dla (2) i 353 nm dla (3) w temperaturze pokojowej. Wszystkie syntezy zostały przeprowadzone w stalowym autoklawie wykonanym ze stali nierdzewnej pokrytym poli(tetrafluoroetylenem). Kompleks (1) został zsyntetyzowany hydrotermalnie w wyniku reakcji dihydratu octanu kadmu, kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksyłowego, tereftalanu sodu i wody w stosunku molowym 3: 1: 2: 278. Substratami zastosowanymi do syntezy związku (2) były: dihydrat octanu kadmu, kwas 1,3,5-benzenotrikarboksyłowy, 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan i woda

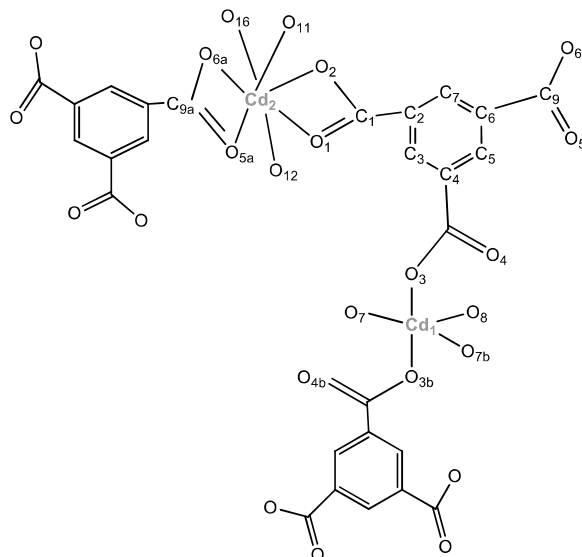
w stosunku molowym 3: 1: 2: 278. Reakcja przeprowadzana była w 200°C przez 4 dni. Produkt (3) zsyntezowano poprzez zmieszanie dihydratu octanu kadmu(II), kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego, heksametylenotetraaminy i wody w stosunku molowym 3: 1: 2: 278. Wybrane dane krystalograficzne i strukturalne kompleksów (1-3) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane dane krystaliczne i strukturalne związków $\text{Cd}_3\text{TMA}_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Cd}_3\text{TMA}_2 \cdot \text{DABCO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Cd}_3\text{HTMA}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (3) [11]

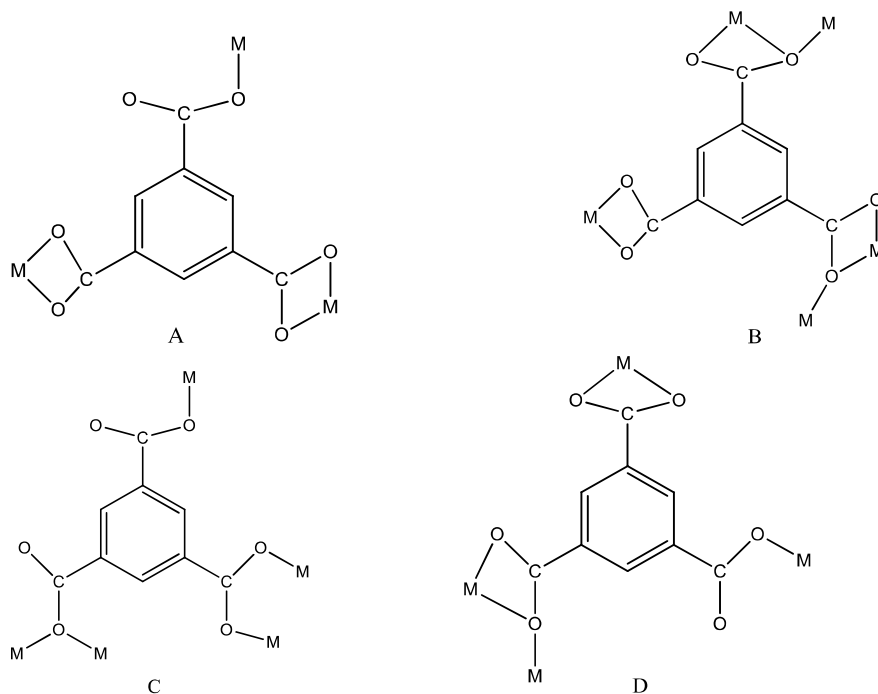
Table 1. Selected crystal and structure data of compounds $\text{Cd}_3\text{TMA}_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Cd}_3\text{TMA}_2 \cdot \text{DABCO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Cd}_3\text{HTMA}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (3) [11]

Wzór strukturalny	$\text{Cd}_3\text{TMA}_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}_3\text{TMA}_2 \cdot \text{DABCO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}_3\text{HTMA}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Wzór empiryczny	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{25}\text{Cd}_3$	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Cd}_3$	$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_{26}\text{Cd}_3$
Masa cząsteczkowa [u]	985,64	899,64	1105,69
Grupa przestrzenna	C2/c	P2(1)/c	P31c
a, Å	18,985(2)	10,1323(2)	15,7547(3)
b, Å	7,3872(6)	19,5669(5)	15,7547(3)
c, Å	20,432(2)	13,15880(10)	7,93160(10)
Z	4	4	2
$\rho_{\text{calcd}} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,303	2,422	2,154
T, K	293	293	293

Podstawową jednostką budującą strukturę krystaliczną (1) (rysunek 3) są dwa jony kadmu(II) (Cd_1 , Cd_2) które są połączone z ligandami TMA. Centrum koordynacji stanowi Cd_1 skoordynowane przez pięć wiązań. Trzy z nich, zawdzięcza się atomom tlenu pochodzącym od cząsteczek wody (O_7 , O_{7b} , O_8), natomiast dwa pozostałe pochodzą od grup karboksylanowych liganda (O_3 , O_{3b}). Drugie centrum aktywne stanowi Cd_2 skoordynowany przez siedem wiązań, w tym trzy z nich pochodzą od atomów tlenu z cząsteczek wody (O_{10} , O_{11} , O_{12}), a cztery pozostałe (O_1 i O_2 , O_{5a} i O_{6a}) od dwóch różnych grup karboksylanowych ligandów dwukleszczowych TMA (rysunek 3). Pozostała cząsteczka wody znajduje się w odizolowanej formie i nie jest połączona z polimerem koordynacyjnym. W ten sposób każda podstawowa jednostka budująca strukturę krystaliczną jest połączona z innymi, tworząc podjednostkę molekularną w kształcie litery T- co jest wyjątkowym i rzadkim zjawiskiem.

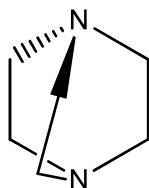
Rysunek 3. Sfera koordynacyjna Cd₁ i Cd₂ w Cd₃TMA₂ · 13 H₂O (1) [11]Figure 3. Coordination spheres Cd₁ and Cd₂ in Cd₃TMA₂ · 13 H₂O (1) [11]

W przypadku kompleksu (2), ligand TMA łączy się z jonami Cd(II) na dwa sposoby. Z jednej strony pełni rolę dwukleszczowego liganda, a z drugiej strony wykorzystuje do tworzenia wiązania wszystkie trzy grupy karboksylowe liganda TMA, w związku z tym możemy go zakwalifikować również do ligandów trójkleszczowych (rysunek 4). Każdy kation Cd(II) posiada zniekształconą ośmiościenną geometrię koordynacyjną. W kompleksie (2) występuje trójpierścieniowy rdzeń Cd₃O, który przypomina strukturę zniekształconego trójkąta. Odległość między Cd₁ a Cd₂ wynosi 3,475 Å, między Cd₁ a Cd₃ 3,704 Å, a między Cd₂ a Cd₃ 4,072 Å. Atom Cd₁ jest skoordynowany przez sześć atomów tlenu. Podobna sytuacja występuje z drugim i trzecim centrum aktywnym, z tą różnicą, że w drugim atom centralny-Cd₂ jest skoordynowany przez sześć wiązań a jednym z nich jest atom azotu (N₁) pochodzący z DABCO (rysunek 5). W ten sposób, podstawowa jednostka molekularna, która zbudowana jest z ligandów TMA i trzech centrów aktywnych Cd(II) (Cd₁, Cd₂ i Cd₃), tworzy krystaliczną strukturę przypominającą gęstą siatkę o wymiarach ok. 8 x 8 Å.



Rysunek 4. Różne możliwości łączenia liganda TMA z atomami metalu A) chelatujący podwójnie dwukleszczowo i w sposób niezidentyfikowany; B) mostkujący podwójnie dwukleszczowo i chelatujący dwukleszczowo; C) chelatujący w sposób niezidentyfikowany; mostkujący w sposób niezidentyfikowany i mostkujący dwukleszczowo; D) chelatujący dwukleszczowo, mostkujący dwukleszczowo i mostkujący w sposób niezidentyfikowany [11]

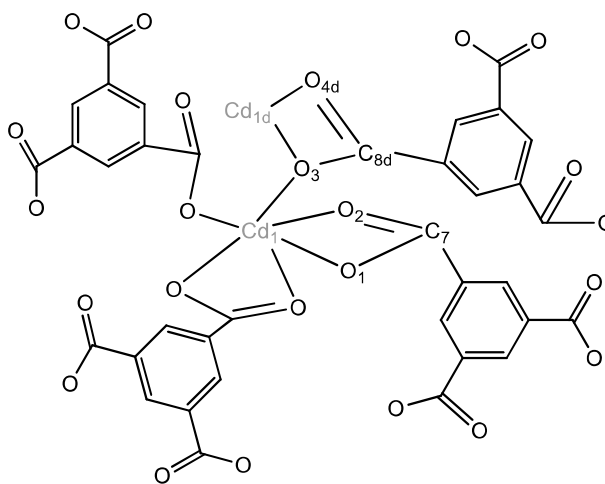
Figure 4. Different possibilities of combining the TMA ligand with metal atoms A) chelating bis-bidentate and chelating bidentate; B) chelating/bridging bis-bidentate and chelating bidentate; C) unidentate, bridging unidentate, and bidentate; D) chelating bidentate, chelating/bridging bidentate and unidentate [11]



Rysunek 5. Struktura przestrzenna DABCO [12]

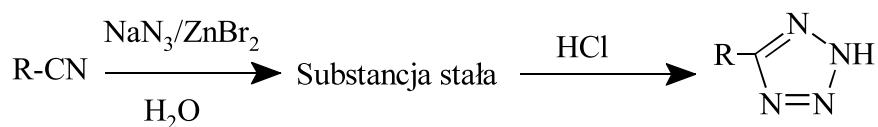
Figure 5. DABCO spatial structure [12]

Rysunek 6 przedstawia strukturę związku $\text{Cd}_3\text{HTMA}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (3), w której każdy ligand TMA wykazuje różne powinowactwo koordynacyjne. W pierwszym centrum aktywnym Cd(I) połączone jest z czterema różnymi ligandami TMA, przez sześć atomów tlenu należących do czterech różnych grup karboksylowych TMA. Geometria koordynacyjna ukazuje trójwymiarowy porowaty polimer koordynacyjny przypominający plaster miodu o wymiarach $8 \times 8 \text{ \AA}$ [11].



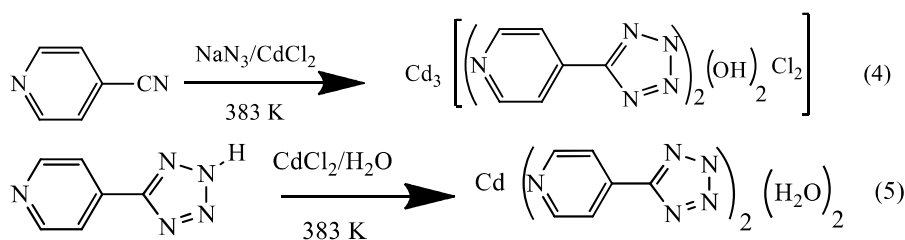
Rysunek 6. Struktura koordynacyjna Cd_1 w $\text{Cd}_3\text{HTMA}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (3) [11]
 Figure 6. Coordination structure of Cd_1 in $\text{Cd}_3\text{HTMA}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (3) [11]

Kolejnymi polimerami koordynacyjnymi na bazie kadmu(II) wartymi uwagi są $\text{Cd}_3(\text{OH})_2\text{-Cl}_2(4\text{-PTZ})_2$ (4) oraz $\text{Cd}(4\text{-PTZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (5). Należy podkreślić, że synteza opiera się na mechanizmie Sharplessa-Demko, w którym główną rolę odgrywają pięciopodstawione ^1H -tetrazole. Zmieszaniu ulegają: azydek sodu i bromek cynku(II) w stosunku molowym 1:1. Cały proces prowadzony jest w temperaturze 170°C (Schemat 1) [13-15].



Schemat 1. Synteza według mechanizmu Sharplessa-Demko [15]
 Scheme 1. Synthesis according to the Sharpless-Demko's mechanism [15]

Rola cynku w mechanizmie Sharplessa-Demko nie jest do końca znana, ale uznaje się, że produktem pośrednim w reakcji PhCN, ZnBr₂ i NaN₃ jest (PhCN₄)₂Zn. Reakcja Sharplessa-Demko została zastosowana w celu wytworzenia struktur, które mogą pozwolić wyjaśnić otrzymywanie produktów przejściowych. W związku z tym, syntezie hydrotermalnej poddano CdCl₂ z 4-cyjanopirydyną i NaN₃ w wodzie (Schemat 2).



Schemat 2. Modyfikowana jonami Cd²⁺ synteza według mechanizmu Sharpless-Demko [15]

Scheme 2. Modified synthesis with Cd²⁺ ions according to the Sharpless-Demko's mechanism [15]

W wyniku tych reakcji, otrzymuje się 5-(4-pirydylo) tetrazol (4-H-PTZ), ponieważ Cd²⁺ to także kwas Lewisa, to w tej reakcji zastępuje jony Zn²⁺. Ponadto okazało się, że produkt pośredni przy użyciu jonów kadmu(II) jest inny niż w przypadku zastosowania jonów cynku(II). Wynika to z różnicy wielkości promieni jonowych.

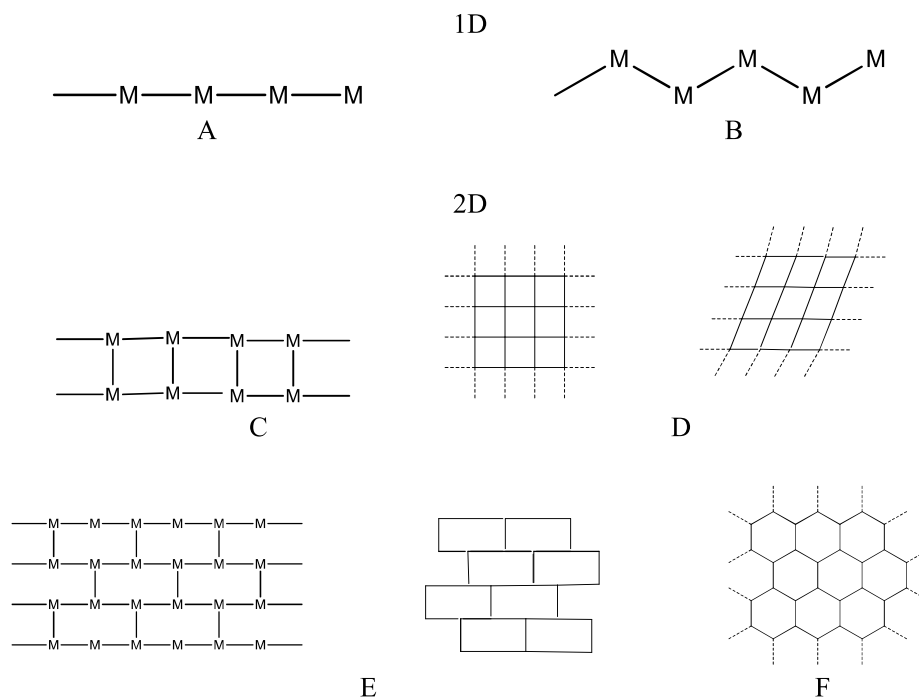
Reakcja CdCl₂ z 4-cyjanopirydyną w obecności NaN₃ i wody w warunkach hydrotermalnych prowadzi do powstania Cd₃(OH)₂Cl₂(4-PTZ)₂ (5), podczas gdy Cd(4-PTZ)₂(H₂O)₂ (5) jest uzyskany przez zmieszanie ze sobą 4-H-PTZ, CdCl₂ i H₂O. Różnice w składzie między (4) a (5) są spowodowane różnym pH roztworów reakcyjnych. W roztworze (4) początkowe pH wynosi ok. 6,5 a końcowe pH roztworu 5,8. W reakcji (5) początkowe pH wynosi 4,0, podczas gdy końcowe ok. 3,5. Bardziej zasadowe pH zawdzięczyć można zastosowaniu NaN₃. W dodatku związek (4) zawiera nie tylko PTZ, który pełni rolę trójdonorowego liganda, ale występują również jony wodorotlenkowe i chlorkowe. Istnieją dwa centra aktywne Cd(II), a ich geometrie strukturalne można najlepiej opisać jako zniekształcony ośmiościan. Każdy jon Cd(II), atom chloru i jony wodorotlenkowe tworzą kwadratowy układ planarny podczas gdy pozostałe wiązania w pozycji *trans* są zajęte przez atomy azotu pochodzące z dwóch ligandów 4-PTZ. Każdy jon wodorotlenkowy i chlorkowy jest związany z atomami Cd(II), tworząc centrum aktywne o następującej strukturze: [Cd₃(OH)₂Cl₂]²⁺. Ligandy 4-PTZ łączą się ze sobą, tworząc trójwymiarową warstwową strukturę. Centra aktywne oddzielone są od ligandów organicznych o ok 10,7 Å.

Jak wspomiano wcześniej, budowa związku (4) jest zupełnie inna od (5). Geometrię strukturalną związku (5) można opisać jako zniekształcony ośmiościan. Polimer koordynacyjny (5) utworzony został poprzez połączenie czterech mostkujących ligandów 4-PTZ i dwóch cząsteczek wody z centrum aktywnym, w którym znajduje się Cd(II). Dwie grupy *trans*-pirydylowe i dwie grupy *trans*-tetrazolowe są donorami par elektronowych pochodzących od atomów azotu, które tworzą kwadratowy planarny układ wokół każdego centrum Cd(II). Pozostałe wiązania w pozycjach *trans*, zajmowane są przez cząsteczki wody [14,15].

1.2. STRUKTURY I OTRZYMYWANIE POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH CYNKU(II)

Polimeryczne kompleksy Zn(II), wykazują właściwości fotoluminescencyjne i nieliniowe właściwości optyczne (NLO), posiadają również solidne i stabilne termicznie konstrukcje o porowatym charakterze. Wzrost porowatości odpowiada za zwiększanie właściwości sorpcyjnych cząsteczki. Zn²⁺ jako jon metalu z grupy d¹⁰ odgrywa szczególną rolę w budowie polimerów koordynacyjnych i ich struktur sieciowych. Można wyróżnić kilka typów polimerów koordynacyjnych biorąc pod uwagę ich topologię: a) struktura liniowa; b) struktura zygzakowata; c) konstrukcja drabiny; d) siatka kwadratowa i rombowa; e) ceglana ściana [16]. Sferyczna konfiguracja d¹⁰ wiąże się z elastyczną koordynacją powodując różne geometrie kompleksów cynku(II). Możemy wyróżnić struktury od czworościennej, trygonalnej bipiramidalnej, kwadratowej piramidalnej do ośmiościennej. Ponadto, ze względu na labilność jony cynku(II) tworzą wiązania koordynacyjne w sposób odwracalny, co umożliwia jonom metali i ligandom zmieniać konfigurację podczas procesu polimeryzacji, aby uzyskać wysoce uporządkowane struktury sieciowe. W konsekwencji polimery koordynacyjne cynku(II) mogą występować w różnych geometriach. Konstrukcja liganda ma ogromny wpływ na topologię polimeru koordynacyjnego, jest to czynnik determinujący strukturę (rysunek 7).

Pierwotne polimery koordynacyjne na bazie cynku(II) były liniowymi, sztywnymi połączeniami jonów cynku(II) z ligandami takimi jak: cyjanek, pirazyna lub 4,4'-bipirydyna. Z upływem lat rosło zainteresowanie polimerami koordynacyjnymi, a ich budowa zmieniała się poprzez wymianę ligandów na takie jak: pirymidyna, C(CN)₃, 2,4,6-tris(4-pirydylo)-1,3,5-triazyna, jak również na dwukleszczowe ligandy, w których atomy donorowe są oddzielone od siebie. Najprostszy ligand uznawany za przydatny dwuatomowy blok budulcowy to jon cyjankowy. W Zn(CN)₂ tetraedryczne centra jonów metali są połączone przez grupy -CN solidną, diamentoidalną siecią strukturalną posiadającą duże wnęki, pomimo niewielkich rozmiarów jednostek pomostowych.



Rysunek 7. Wybrane topologiczne typy polimerów koordynacyjnych 1D: A) struktura liniowa; B) struktura zygzakowata; 2D: C) konstrukcja drabiny; D) siatka kwadratowa i rombowa, E) ceglana ściana F) plaster miodu [1,16]

Figure 7. Some topological types of 1D coordination polymers: A) linear structure; B) zig-zag structure; 2D: C) ladder structure; D) square and diamond mesh, E) brick wall F) honeycomb [1,16]

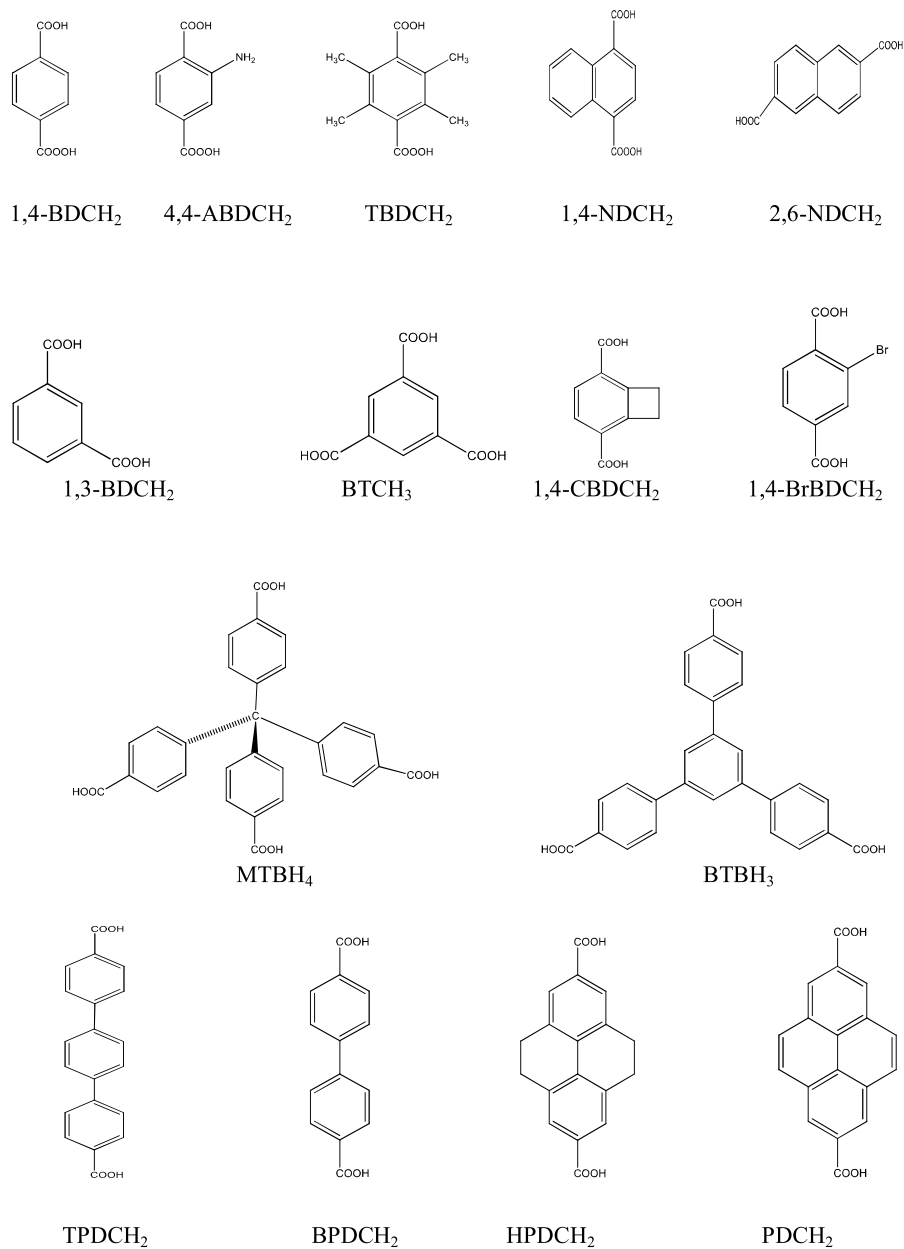
Polimerami koordynacyjnymi na bazie cynku(II) wartymi uwagi są $\text{Zn}(4,4'\text{-BPY})(\text{N}_3)_2$ (6) i $[\text{Zn}_4\text{O}(1,3\text{-BDC})_3(4,4'\text{-BPY})]$ (7). Struktura $\text{Zn}(\text{II}) - \text{BPY} - \text{Zn}(\text{II})$ w związku (6) jest połączona przez jony azydkowe tworzące dwuwymiarową sieć. Centra aktywne $\text{Zn}(\text{II})$ są podwójnie skoordynowane przez aniony azydkowe. Mostkowanie zachodzi dzięki występowaniu wiązań kowalencyjnych i wodorowych. W związku (7), ligandy 1,3-BDC łączą centra koordynacyjne Zn_4O w struktury przypominające drabiny, które są ze sobą połączone przez organiczne ugrupowania 4,4'-BPY w dwuwymiarową siatkową strukturę. Polimery oparte na takich klastrach są stabilne termicznie do 400°C , nierozpuszczalne w polarnych i niepolarnych rozpuszczalnikach i wykazują intensywną niebieską fotoluminescencję ($\lambda_{\text{max}} = 432$ i 453 nm).

Odkryto również, że istotny wpływ na strukturę przestrzenną i właściwości fizykochemiczne ma rozpuszczalnik. W wyniku addycji $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ i DMF do

[Zn₄O(1,4-BDC)₃] uzyskuje się [Zn₄O(1,4-BDC)₃] • 8 DMF • C₆H₅Cl, dzięki czemu zwiększona jest porowatość struktury, co jest bardzo pożądane, ponieważ zwiększa się zdolność absorpcji polimeru koordynacyjnego. Z kolei addycja metanolu do [Zn₃(1,4-BDC)₃(CH₃OH)₄] sprawiła, że wszystkie centra aktywne cynku(II) pochodzące od [Zn₃(1,4-BDC)₃(CH₃OH)₄] • 2 CH₃OH posiadają oktaedryczne sfery koordynacyjne. Centralny jon Zn(II) jest otoczony przez sześć grup karboksylowych, z którymi wiążą się pozostałe dwa jony Zn(II), podczas gdy pozostała przestrzeń koordynacyjna jest zajęta przez cząsteczki metanolu. Jak w przypadku poprzednich konstrukcji opartych na 1,4-BDC, polimery koordynacyjne generują porowatą, trójwymiarową sieć z porami o rozmiarach około 7 Å. Po usunięciu cząsteczek metanolu i krystalizacji, okazuje się, że związek jest stabilny termicznie do 335°C [16].

Trwałości i porowatości polimerów koordynacyjnych nie uzyskuje się tylko poprzez dodanie odpowiedniego rozpuszczalnika, istotną kwestią jest zastosowanie aromatycznych, sztywnych di- i trikarboksylanowych ligandów, które zostały uznane za odpowiednie do konstrukcji polimerycznych kompleksów. Cechuje je: wysoka trwałość i porowatość oraz wyjątkowe właściwości adsorpcyjne. Aromatyczne polikarboksylany nadają konstrukcji wysoki stopień sztywności. W takich związkach aniony karboksylanowe działają jako ligandy dwu lub trójkleszczowe i tworzą klastry, które nazywane są drugorzędowymi jednostkami budulcowymi (SBU) (rysunek 8). W zależności od geometrii klastra SBU można uzyskać różne struktury przestrzenne np. czworościenny, oktaedryczny, trygonalny pryzmatyczny lub pięciokątny węzeł do tworzenia rozbudowanych struktur. Pionierskim przykładem struktury polimeru koordynacyjnego zbudowanego z SBU jest [Zn(1,4-BDC)(H₂O)] • DMF. Jednostki klastra są połączone w dwuwymiarową mikroporowatą, siatkową strukturę. Sąsiadujące warstwy są układane równolegle i łączone za pomocą wiązań wodorowych dzięki występowaniu cząsteczek wody i tlenu pochodzących od ugrupowań karboksylanowych. W ten sposób uzyskuje się duże średnice kanałów o wielkości 5 Å [16-20].

W 2012 roku został opracowany nowy projekt syntezy polimerów koordynacyjnych cynku(II): [Zn(CH₃O-IP)(BIME)_{0,5}] (8), [Zn(CH₃O-IP)(BTX)] • 2 H₂O (9) i [Zn(CH₃O-IP)(BIX)]₂ (10), który był bardzo interesujący dla naukowców nie tylko ze względu na zróżnicowanie strukturalne związków ale także ich potencjalne zastosowania w adsorpcji molekularnej, procesów separacji, magazynowania gazów, wymianie jonowej, katalizie czy technologii czujników. Można stwierdzić, że kluczem do osiągnięcia optymalnej konstrukcji to subtelne zmiany koordynacyjnych centrów metali i ligandów organicznych. W celu zbadania wpływu elastyczności ligandów na architekturę polimerów koordynacyjnych, zostały wybrane trzy elastyczne ligandy do skonstruowania polimerów koordynacyjnych na bazie cynku(II).

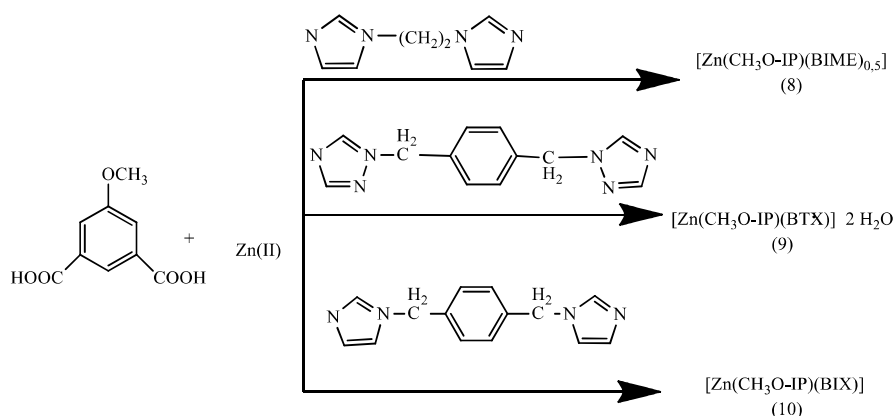


Rysunek 8. Przedstawiciele związków chemicznych SBU [4,16]

Figure 8. Representatives of SBU's chemicals [4,16]

Syntezę i izolację związków 8-10 przeprowadzono poprzez reakcję soli Zn(II) z CH₃O-H₂ip, wraz z wprowadzeniem różnych pomocniczych ko-ligandów takich jak: BIME, BTX, BIX, (Schemat 3) [21]. Różnorodność struktur 8-10 można zaw-

dziesięć między innymi wolnej parze elektronowej pochodzącej od atom azotu wolnego liganda [22-26].



Schemat 3. Synteza polimerów koordynacyjnych cynku(II): $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BIME})_{0,5}]$ (8), $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BTX})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (9), $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BIX})]_2$ (10) [21]

Scheme 3. Synthesis of zinc (II) coordination polymers: $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BIME})_{0,5}]$ (8), $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BTX})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (9), $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BIX})]_2$ (10) [21]

Związek (8) zawiera rozszerzoną wielowarstwową, trójwymiarową sieć opartą na dwuwymiarowych strukturach koordynacyjnych (2D). Asymetryczna struktura (8) składa się z jednego jonu cynku(II), jednego $\text{CH}_3\text{O-IP}$ i 1/2 liganda BIME. Wiązanie między $\text{Zn}_1\text{-O}_2$ wynosi 2,4743 Å. Centralny jon $\text{Zn}(\text{II})$ posiada nieuporządkowaną tetraedryczną sferę koordynacyjną, w której jeden atom azotu liganda BIME i trzy atomy tlenu pochodzących od trzech ligandów $\text{CH}_3\text{O-IP}$ koordynują z jonem centralnym. Sąsiednie centra $\text{Zn}(\text{II})$ są połączone przez $\text{CH}_3\text{O-IP}$ w celu utworzenia podwójnych łańcuchów polimerowych w przestrzeni jednowymiarowej, który jest dalej wydłużany przez kolejno połączone cząsteczki BIME, co w konsekwencji doprowadziło do tworzenia się dwuwymiarowych struktur. Co ciekawe, badania pokazały, że wszystkie warstwy kryształów 2D układają się wzdłuż struktury krystalicznej, we wzór ABAB.

Struktura (9) przedstawia nowy typ związku. $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BTX})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ został zsyntetyzowany w podobny sposób jak polimer koordynacyjny (8), z tą różnicą, że BIME zostało zastąpione przez BTX. Każda asymetryczna jednostka zawiera dwa atomy cynku(II), dwa ligandy $\text{CH}_3\text{O-IP}$ i BTX, oraz jedną cząsteczkę wody. Tak jak w przypadku (8), centralny atom $\text{Zn}(\text{II})$ jest również tetraedryczny i skoordynowany z dwoma atomami azotu, dwoma ligandami BTX i dwoma atomami tlenu pochodzącymi z dwóch ligandów $\text{CH}_3\text{O-IP}$ tworząc ZnO_2N_2 . Ugrupowanie karboksylanowe liganda $\text{CH}_3\text{O-IP}$ wykazuje koordynację jednokle-

szczową. Atomy Zn(II) poprzez łączenie z CH₃O-IP i BTX tworzą pofałdowane warstwy 2D, które zawiera dwa rodzaje okien o wymiarach 10,132 x 14,462 Å² i 10,132 x 14,590 Å². Co ciekawe, para takich warstw wzajemnie się przenika tworząc sieć 2D. Ta unikalna konstrukcja wywodząca się ze splątania czterech sąsiednich dwuwymiarowych warstw ostatecznie tworzy strukturę 3D.

Inna mocno pofałdowana struktura (10) została zsyntetyzowana w podobny sposób, jak (8) z wyjątkiem tego, że BIME zostało zastąpione przez BIX. Asymetryczna jednostka kompleksu (10) składa się z dwóch atomów Zn(II), dwóch ligandów CH₃O-IP i dwóch ligandów BIX. Zarówno centra Zn₁, jak i Zn₂ przyjmują nieco zniekształconą geometrię czworościenną, koordynowane są przez dwa atomy azotu i dwa podwójne ligandy. CH₃O-IP w związku (10) działa jak ligand jednokleszczowy łączący dwa jony Zn(II), dzięki czemu możliwe jest stworzenie warstwy 2D. W każdej warstwie znajdują się prostokątne puste przestrzenie o wymiarach 10,203 x 14,043 Å² i 10,203 x 14,132 Å². Ich równoległe ułożenie pozwala na regularną budowę typu ABAB, co w konsekwencji skutkuje utworzeniem trójwymiarowej geometrii przestrzennej [21-26].

2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH KADMU(II) I CYNKU(II)

2.1. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH KADMU(II)

Cd₃TMA₂ • 13 H₂O (1) jest niestabilny termicznie. Analiza TGA związku (1) pokazuje utratę masy od 246°C. Usuwanie wody utrzymuje się do 419°C, dając łącznie około 23,7% utraty masy, odpowiadająca trzynastu cząsteczkom H₂O na jednostkę związku (1). Całkowity rozkład (1) jest zakończony przy 530°C. Sugeruje to, że ligandy będące cząsteczkami wody są stabilniejsze i silniej skoordynowane. Podobna sytuacja występuje w kompleksie Cd₃TMA₂ • DABCO • 2 H₂O (2), usuwanie wody rozpoczyna się od 81°C do ok. 427°C, co daje całkowitą utratę wagi ok. 16,0%, odpowiadające utracie dwóch cząsteczek H₂O i DABCO na jednostkę (2). Całkowicie kompleks (2) rozkłada się w około 561°C, co wskazuje na słabsze wiązanie koordynacyjne z cząsteczkami wody niż w związku (1). Natomiast analiza TGA Cd₃HTMA₃ • 8 H₂O (3) wskazuje na utratę masy od ok. 83°C do 110 °C. Całkowita utrata masy wynosi ok. 13,1%, co odpowiada stracie 8 cząsteczek H₂O na jednostkę (3). Kolejna utrata wagi zaczyna się od ok. 425°C do 532°C [8]. Wyniki analizy TGA zebrano w tabeli 2.

Topologia struktury polimerów koordynacyjnych zbudowanych z jonów metali i liganda TMA, jest zależna od poziomu deprotonacji H₃TMA. Istotną kwestią są wartości pH reagentów oraz różnice pomiędzy nimi. Kolejność wartości pH dla reagentów rozpuszczonych w wodzie jest następująca:

DABCO (11,0) > heksametylenotetraamina (9,1) > Na₂-TP (6,1). Naukowcy twierdzą, że wpływ zasadowości na deprotonację H₃TMA, wynika z zmiennej sfery koordynacyjnej atomów Cd(II), czego efektem są różne struktury przestrzenne.

Tabela 2. Analiza TGA polimerów koordynacyjnych zawierające jony kadmu(II): Cd₃TMA₂ • 13 H₂O (1) Cd₃MA₂ • DABCO • 2 H₂O (2) Cd₃HTMA₃ • 8 H₂O (3) [11]

Table 2. TGA analysis of coordination polymers containing cadmium(II) ions: Cd₃TMA₂ • 13 H₂O (1) Cd₃MA₂ • DABCO • 2 H₂O (2) Cd₃HTMA₃ • 8 H₂O (3) [11]

Związek	Zakres temperaturowy utraty masy [°C]	Łączna utrata masy [%]	Zakończenie rozkładu [°C]
Cd ₃ TMA ₂ • 13 H ₂ O (1)	246-419	23,7	530
Cd ₃ TMA • DABCO • 2 H ₂ O (2)	81-427	16	561
Cd ₃ HTMA ₃ • 8 H ₂ O (3)	83-110 i 425-532	13,1	532

Warto zwrócić uwagę na właściwości fluorescencyjne wyżej wymienionych polimerów koordynacyjnych. Widma emisyjne kompleksów (1-3) w stanie stałym w temperaturze pokojowej wykazują intensywną emisję występującą przy $\lambda=355$ nm dla (1), $\lambda=437$ nm dla (2) oraz $\lambda=353$ nm dla (3). Pasma emisji przenoszenia (LMCT z ang. *ligand-metal charge transfer*) przypisuje się oddziaływaniom pomiędzy cząsteczkami ligand-metal. Co ciekawe, efekt batochromowy występuje tylko w przypadku kompleksu (2). Może to być związane z efektem rezonansowym pomiędzy DABCO, TMA a centrum aktywnym - Cd₃O. Te obserwacje sugerują, że kompleks (2) będzie doskonałym kandydatem na materiał fotoaktywny [11].

Ostatnim polimerem koordynacyjnym na bazie kadmu(II), wykazujący ciekawą właściwość fotoluminescencyjną, o których wspomnieliśmy wcześniej jest Cd₃(OH)₂Cl₂(4-PTZ)₂ (4). Związek (4) wykazuje silne pasmo absorpcji przy $\lambda=390$ nm, które można przypisać do wewnątrzligandowej emisji fluorescencyjnej. Podobne, ale słabsze pasmo absorpcji zauważalne jest przy $\lambda=353$ nm, który można przypisać ligandowi organicznemu - PTZ. Zaś, stosunkowo słabe pasmo absorpcji przy $\lambda=470$ nm może oznaczać zjawisko fosforescencji. Do tej pory nie poznano polimeru koordynacyjnego wykazującego zarówno fluorescencję, jak i emisję fosforyzującą. Zatem związek (4), jako trójwymiarowy, warstwowy polimer koordynacyjny jest atrakcyjnym kandydatem do użycia jako materiał fluorescencyjny i fosforyzujący. Dodatkowo, jest nierozpuszczalny w etanolu, chloroformie, octanie etylu, acetonie, benzenie oraz wodzie [15].

2.2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH CYNKU(II)

Stabilność termiczna i właściwości fluorescencyjne to cechy, które charakteryzują $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BIME})_{0,5}]$ (8), $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BTX})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (9) i $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BIX})]_2$ (10). Polimery koordynacyjne cynku(II) były poddane analizie TGA, aby zbadać ich termiczną stabilność. Eksperymenty przeprowadzono na próbkach składających się z wielu pojedynczych kryształów w atmosferze N_2 . Krzywa TGA dla trzech kompleksów sugerowała utratę wagi do 81,40% (8), 85,69% (9), 80,52% (10), w następującym zakresie temperatur: 280–700°C (8), 300–620°C (9), 260–700°C (10), odpowiadają składnikom $\text{CH}_3\text{O-IP}$ i różnym N-ko-ligandom. Wyniki analizy TGA zebrano w tabeli 3.

Tabela 3. Analiza TGA polimerów koordynacyjnych zawierające jony kadmu(II): $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BIME})_{0,5}]$ (8), $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BTX})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (9), $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BIX})]_2$ (10) [21]
Table 3. TGA analysis of coordination polymers containing cadmium (II) ions: $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BIME})_{0,5}]$ (8), $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BTX})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (9), $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BIX})]_2$ (10) [21]

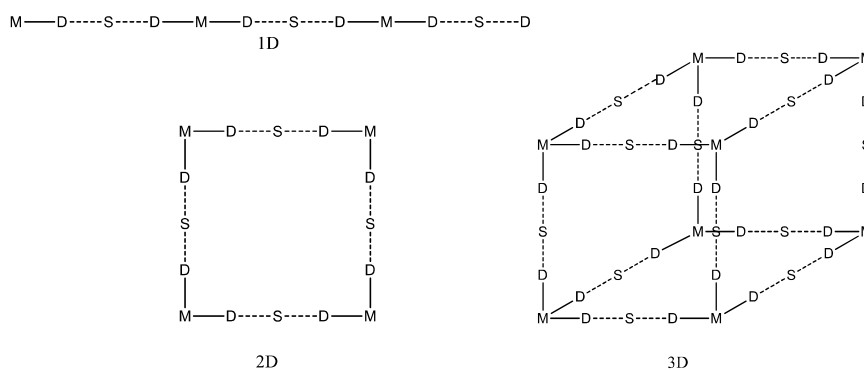
Związek	Zakres temperaturowy utraty masy [°C]	Łączna utrata masy [%]
$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BIME})_{0,5}]$ (8)	280-700	18,6
$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BTX})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (9)	70-130 i 300-620	14,31
$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O-IP})(\text{BIX})]_2$ (10)	260-700	19,48

Związki luminescencyjne cieszą się obecnie dużym zainteresowaniem, ponieważ ich zastosowanie w czujnikach chemicznych, fotochemii i wyświetlaczach elektroluminescencyjnych zwiększa swoją popularność. Naukowcy badając polimery koordynacyjne na bazie cynku(II) (8-10) pod względem ich fotoluminescencyjnych właściwości w stanie stałym i w temperaturze pokojowej, odnotowali pasmo absorpcji $\lambda=320$ dla (8) nm, $\lambda=327$ nm dla (9) oraz $\lambda=325$ nm dla (10). W porównaniu z wynikami pomiarów wolnych ligandów dikarboksyłanowych maksima emisyjne kompleksów (8–10) zmieniły się i wykazują zmiany w kolorze niebieskim lub czerwonym. Jest to spowodowane kombinacją kilku czynników takich jak: zmianą orbitala molekularnego z najwyższego na najniższy czy energią orbitalną deprotonowanych anionów $\text{CH}_3\text{O-IP}$. Kolejnymi czynnikami wpływającymi na emisję fotoluminescencyjną są: przejścia ładunku między ligandami a metalowymi centrami, wspólny udział w przejściu wewnątrzligandowym czy przeniesieniu ładunku przejścia między skoordynowanymi ligandami a centrami metalowymi. Jednakże, jony $\text{Zn}(\text{II})$ trudno się utleniają lub redukują, dlatego też pasma te należy przypisać do wewnątrzligandowej emisji fluorescencyjnej i efektu deprotonowego ligandów dikarboksyłanowych [21,27,28].

3. SIECI METALICZNO-ORGANICZNE TYPU MOF KADMU(II) I CYNKU(II)

3.1. STRUKTURY I METODY OTRZYMYWANIA MATERIAŁÓW TYPU MOF KADMU(II)

Możemy wyróżnić jedno-, dwu- lub trójwymiarowe sieci metaliczno-organiczne (rysunek 9). Pojęcie wymiarowości jest określane przez centra aktywne. W jednowymiarowej strukturze jon metalu jest skoordynowany z dwoma ligandami, które tworzą „łańcuch”. W sieciach metaliczno-organicznych 2D wiązanie koordynacyjne metal-ligand rozszerza się w dwóch kierunkach, natomiast jony metali o wyższej liczbie koordynacyjnej mogą tworzyć struktury trójwymiarowe.



Rysunek 9. Wielowymiarowe sieci metaloorganicznych MOF 1D, 2D i 3D (M - jony metali; D - grupy donorowe liganda; S – wolna przestrzeń między ligandami) [1]

Figure 9. Multidimensional networks of organometallic MOF 1D, 2D and 3D (M - metal ions; D - ligand donor groups; S - distance between ligands) [1]

Przykładem wartym uwagi jest materiał zbudowany z sieci metaloorganicznych zawierający jony kadmu(II) – Cd-PDA, który wykazał silne właściwości luminescencyjne. Do jego syntezy użyto substratów takich jak: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ oraz H_2PDA czyli kwas 9-fenylokarbonyl-3,6-dikarboksylowy. Wyniki analizy elementarnej przedstawione zostały w tabeli 4.

Tabela 4. przedstawia zawartości procentowe pierwiastków uzyskane na podstawie analizy elementarnej (AE) i obliczeń teoretycznych (T) w związku Cd-PDA.

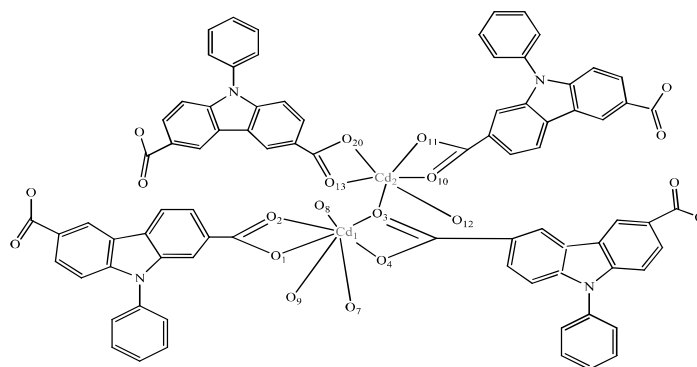
Cd – PDA (rysunek 10) ma stabilną strukturę zbudowaną z sieci o wymiarach $7,13 \times 10,59 \times 2 \text{ \AA}$. Krystalizuje w grupie przestrzennej $P2(1)/n$. Struktura zawiera, dwa jony kadmu i dwa aniony PDA^{2-} , które pełnią rolę liganda. Cd-PDA zawiera również cztery cząsteczki wody skoordynowane z centrum aktywnym, trzy cząste-

czki DMA oraz jedną nieskoordynowaną cząsteczkę wody. Pierwszy jon kadmu Cd_1 połączony jest z siedmioma atomami tlenu tworząc trygonalną strukturę przestrzenną. Zaś struktura przestrzenna drugiego jonu kadmu stanowi zniekształconą tetraedryczną geometrię. Cd_2 jest połączony przez cztery atomy tlenu. Cd_1 i Cd_2 są skoordynowane przez grupy karboksylanowe tworzące nieorganiczną jednostkę budulcową $Cd_2(CO_2)_4$. Długość wiązania między Cd_1 a Cd_2 wynosi 4,412 Å. Dwie cząsteczki PDA^{2-} łączą dwie nieorganiczne jednostki budulcowe $Cd_2(CO_2)_4$, tworząc w ten sposób struktury dwułańcuchowe. Trójwymiarową strukturę całego związku zapewnia połączenie $CH-\pi$, którego długość wynosi 3,2 Å. Wiązanie skoordynowane jest między najbliższymi sąsiednimi ligandami PDA. W strukturze przestrzennej Cd-PDA istnieje również prostokątna sieć o wymiarach około $7,13 \times 10,59 \times 2$ Å, która jest wypełniona wolnymi cząsteczkami DMA [29-31].

Tabela 4. Wyniki analizy elementarnej zsyntezowanego związku Cd-PDA [29]

Table 4. Results of the elemental analysis of the synthesized Cd-PDA compound [29]

Związek Cd-PDA	Zawartość procentowa [%]							
	%C		%H		%S		%N	
	AE	T	AE	T	AE	T	AE	T
	51,33	51,42	4,72	4,74	0,00	0,00	5,76	5,78



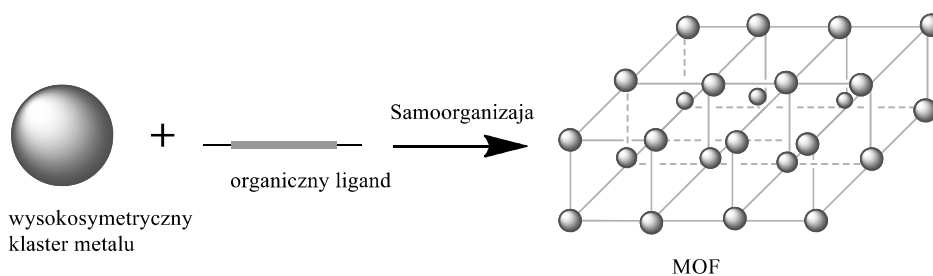
Rysunek 10. Wzór uproszczony Cd – PDA [29]

Figure 10. Simplified formula Cd – PDA [29]

3.2. STRUKTURY I METODY OTRZYMYWANIA MATERIAŁÓW TYPU MOF CYNKU(II)

Duży postęp w chemii metaloorganicznej nastąpił w 1999 roku, gdy wykorzystując krystalografię rentgenowską naukowcy określili strukturę pierwszego zsyntezowanego materiału typu MOF (rysunek 11). Za pierwszy

związek charakteryzujący się dużą wytrzymałością i porowatością uważany jest MOF-5. W swojej strukturze posiada $Zn_4O(CO_2)_6$, o oktaedrycznej strukturze przestrzennej. Pomiar sorpcji gazu w MOF-5 wykazał porowatość 61% i powierzchnię $2320 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ [2,16,32]. Te wartości są zasadniczo wyższe niż te dla zeolitów i węgla aktywnego. Do przygotowania MOF o jeszcze większej powierzchni i porowatości wymagane było zwiększenie przestrzeni magazynowania (w przeliczeniu na wagę materiału). W związku z tym, użyto dłuższych organicznych ligandów zapewniając tym samym: większą przestrzeń do przechowywania i większą liczbę miejsc adsorpcyjnych. Dodatkowo, ważnym elementem było zachowanie odpowiedniej średnicy porów (poniżej 2 nm). W 2004 otrzymano MOF-177, czyli $Zn_4O(BTB)_2$, przy który odnotowano największą powierzchnię wynoszącą $3780 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ i porowatości sięgającej 83%. W 2010 roku naukowcy zsyntezowali nowe sieci metaloorganiczne zawierające jony cynku(II). Powierzchnia została podwojona przez MOF-200, czyli $Zn_4O(BBC)_2$ o powierzchni $4530 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ i porowatości 90% oraz MOF-210, czyli $(Zn_4O)_3(BTE)_4(BPDC)_3$ o powierzchni $6240 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ i porowatości 89% [16,32].

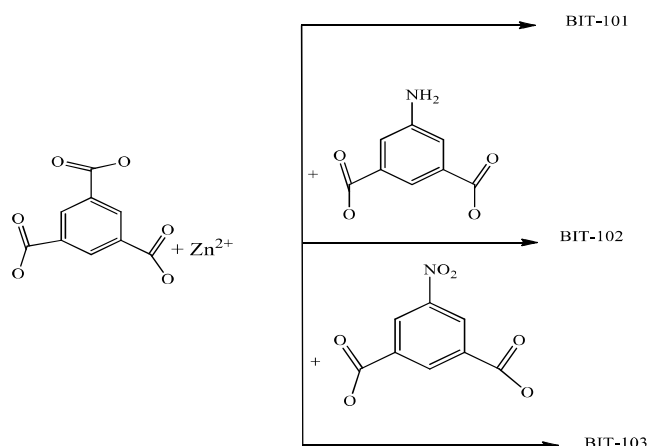


Rysunek 11. Uproszczony schemat budowy związków typu MOF [33,34]

Figure 11. A simplified diagram of the structure of MOF compounds [33,34]

Grupa badawcza Profesora Huanga specjalizuje się w syntezie i modyfikacjach struktur typu MOF. Badania dotyczą struktur metaliczno-organicznych modyfikowanych kwasem 1,3,5-benzenotrikarboksylowym z jonami cynku(II). Zn-BTC zsyntetyzowano wykorzystując technikę dyfuzyjną i metodę termiczną. Wiązanie między BTC i Zn(II) nadaje sieci metaloorganicznej wysoki poziom stabilności chemicznej i pożądaną trwałość [32,35,36]. Huang nie skupił się tylko na jednym związku typu MOF, ale na trzech. Pierwszym związkiem był Zn-BTC MOF zwany również BIT-101. Druga struktura została nazwana przez niego BIT-102, a trzecia BIT-103. Synteza (schemat 4) przebiegła pomyślnie, ponieważ uzyskano bardzo wysoką wydajność (blisko 100%) syntezując BIT-102 i BIT-103 w procesie cykloaddycji CO_2 do cyklicznych węglanów w warunkach wolnych od halogenków, kokatalizatorów i innych dodatków zwiększających wydajność

i szybkość reakcji. Warto podkreślić, że wiele zgłoszonych do tej pory MOF nie jest katalitycznie aktywnych ze względu na stopień nasycenia ich centrów aktywnych, dlatego umiejętne dobieranie ligandów i jonów metali do syntezy sieci metaliczno-organicznych jest bardzo ważne, aby osiągnąć pożądane działanie i właściwości fizykochemiczne bez dodatkowych kokatalizatorów. Ponadto struktury MOF, o których mowa mogą być w pełni poddane recyklingowi i ponownie użyte bez utraty aktywności [36].



Schemat 4. Syntetyczny szlak BIT-101, BIT-102 i BIT-103 [36]

Scheme 4. Synthetic pathway of BIT-101, BIT-102 and BIT-103 [36]

Ponadto wiele ostatnich prac dowiodło, że organiczne linkery w MOF można łatwo zastąpić innymi ligandami uzyskując różną funkcjonalność, zastosowanie czy właściwości fizykochemiczne [38-40]. Naukowcy zastępowali na przykład grupy karboksylanowe BTC ugrupowaniami bardziej elektroujemnymi co wiązało się z tworzeniem silniejszych wiązań kowalencyjnych i wyższą stabilnością termodynamiczną. Profesor Huang wraz z zespołem użyli organicznych ligandów o podobnej strukturze do liganda wyjściowego - kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego zamieniając tylko jedną grupę karboksylową w BIT-102 na grupę aminową, a w BIT-103 na grupę nitrową. Uzyskano bezbarwne kryształy w BIT-101 i BIT-103 oraz czerwono-brązowe kryształy w BIT-102. Za pomocą badania SXR D określono, że BIT-101 posiada sześcienną grupę przestrzenną zwaną P_{2,3}, w której jony Zn(II) są skoordynowane przez cząsteczki BTC. Każda podstawowa, asymetryczna jednostka BIT-101 składa się z jednego czworosściennego i jednego oktaedrycznego centrum Zn(II). Tworząc w ten sposób trójkątne i czworokątne pory. Jednakże, te dwa rodzaje porów są stosunkowo małe,

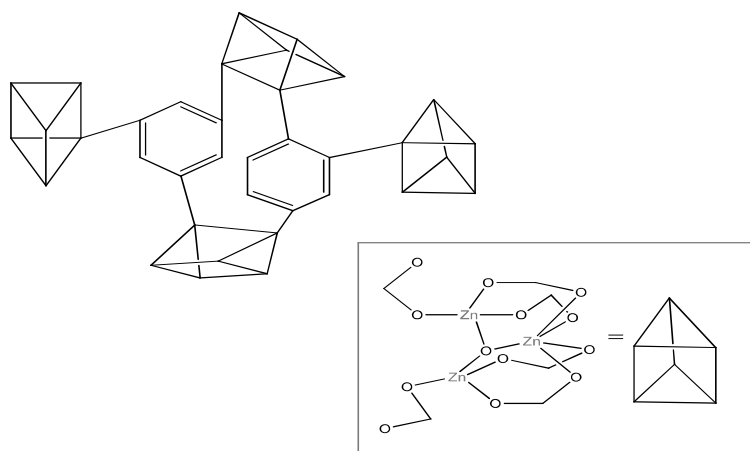
ponieważ wynoszą 7,46 Å, co wpływa na niekorzystną dyfuzję reagentów i produktów.

BIT-102 posiada zaś sześcienną grupę przestrzenną $Pm\bar{3}m$ i jest złożona z dimerycznych jednostek trikarboksylanu cynku i jednostek tetrakarboksylanowych z krótkim wiązaniem Zn-Zn, odległość międzyjądrowa wynosi odpowiednio 3,52 Å i 3,00 Å. Dimeryczna jednostka trikarboksylanu cynku(II) zawiera dwa tetraedryczne centra aktywne Zn(II) i każde takie czworościenne centrum jest połączone z kolejnymi trzema cząsteczkami BTC w pozycji ekwatorialnej do karboksylanowego atomu tlenu, podczas gdy w pozycjach aksjalnych znajduje się atom tlenu pochodzący od cząsteczki wody. Podobnej, dimerycznej budowy jest 40 jednostek tetrakarboksylanu cynku(II) składającego się z dwóch piramidalnych centrów aktywnych Zn(II) i każdy z nich jest połączony ze sobą przez cztery karboksylanowe atomy tlenu BTC w pozycji ekwatorialnej, podczas gdy pozycji aksjalnej znajduje się atom tlenu pochodzący od cząsteczki wody, tak jak w przypadku trikarboksylanu cynku(II). Jedna dimeryczna jednostka tetrakarboksylanu cynku(II) jest połączona z ośmioma dimerycznymi jednostkami trikarboksylanu cynku(II), i każdy z ośmiu dimerycznych trikarboksylanu cynku(II) jest połączony z jedną jednostką tetrakarboksylanu tworząc dużą klatkę (ang. *Cage*) o wymiarach: 13,60 Å x 7,45 Å x 9,61 Å.

Struktura BIT-103 jest podobna do blokowej struktury BIT-102, poważnym elementem różniącym te dwie struktury jest to, że w BIT-102 woda, która przyłączona jest koordynacyjnie do czworościanu zastąpiona jest jonem azotanowym(V), dając rzadkie oktaedryczne centrum koordynacji Zn(II) [36].

Innym związkiem typu MOF zawierającym jony cynku(II) jest $Zn_4O(BDC)_3$ (rysunek 12) jest to dobrze znany literaturowo związek sieci metaliczno-organicznych, w których w centrum aktywnym znajduje oksometal. Czworościenne struktury Zn_4 są połączone przez liniowe wiązanie z kwasem 1,4-benzenodikarboksylowym [35]. Uzyskuje się w ten sposób sześcienną, solidną, wysoce porowatą strukturę o jednakowej wielkości i strukturze wewnętrznej. Synteza jest możliwa dzięki zastosowaniu substratów takich jak $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ i H_2BDC w stosunku molowym 3: 1. Rdzeń klastra składa się z pojedynczego atomu tlenu związanego z czterema jonami cynku(II), tworząc regularny czworościan Zn_4O . Każda krawędź czworościanu jest ograniczona przez grupę CO_2 pochodzącą od liganda BDC, tworząc klaster $Zn_4O(CO_2)_6$ [35,37]. Sieci metaloorganiczne zbudowane z $Zn_4O(BDC)_3$ tworzą idealne platformy absorbujące gazy, ponieważ są łącznikami odizolowanymi od siebie oraz nie występują w nich zawady przestrzenne, które uniemożliwiałyby efektywną absorpcję gazu [6]. Badania Kayego i Stevensa są interesujące, ponieważ desolvatowane kryształy należą do jednych z najmniejszych odnotowanych do tej pory, sieci metaliczno-organicznych, a ich gęstość wynosi 0,59 g/cm³. Wymiary średnicy porów syntezo-

wanego związku wynoszą około 10 Å i uważane są za optymalne dla przechowywania wodoru w temperaturze 77 K. W trakcie tych badań zaobserwowano rozkład $Zn_4O(BDC)_3$ w wilgotnym powietrzu. Po szeregu analiz naukowcy doszli do wniosku, że rozkład związku metaloorganicznego zawdzięczyć można wodzie pochodzącej z atmosfery. Inne kluczowe cechy materiału magazynującego wodór to szybki czas syntezy i wprowadzanie gazów do wnętrza porów oraz możliwość recyklingu [35-37].



Rysunek 12. Struktura przestrzenna $Zn_4O(BDC)_3$

Figure 12. Spatial structure of $Zn_4O(BDC)_3$

Doniesienia literaturowe z ostatnich lat pokazują, że ligandy na bazie pirazolanów mogą być z powodzeniem wykorzystane do syntezy wysoce wytrzymałych sieci metaliczno-organicznych. Związkiem typu MOF na bazie cynku(II) oraz ligandów pirazolanowych jest $Zn(BPB)$. Układ krystalograficzny tego związku jest czworokątny, natomiast grupa przestrzenna w której krystalizuje $Zn(BPB)$ to $P42/mmc$. Każda asymetryczna jednostka zawiera jeden jon $Zn(II)$ i jedną cząsteczkę BPB. Łańcuchy dalej łączą się ze sobą, tworząc trójwymiarową strukturę z kwadratowymi otwartymi przestrzeniami o krawędziach 13,2 Å. W tabeli 5 przedstawiono zdolność adsorpcji gazów i par materiałów przez związek $Zn(BPB)$ [41,42].

Tabela 5. Zdolności adsorpcji gazów i par materiałów przez związek $Zn(BPB)$ [41]

Table 5. Summary of Gas and Vapor Adsorption Capacities of $Zn(BPB)$ [41]

Związek	BET [$m^2 \cdot g^{-1}$]	N_2 [$mmol \cdot g^{-1}$]	Ar [$mmol \cdot g^{-1}$]	CO_2 [$mmol \cdot g^{-1}$]	CH_4 [$mmol \cdot g^{-1}$]	Benzen [$mmol \cdot g^{-1}$]
$Zn(BPB)$	2200	22,5	22,7	9,1	2,4	3,8

4. ZASTOSOWANIE MATERIAŁÓW TYPU MOF KADMU(II) I CYNKU(II)

4.1. PRAKTYCZNE ZASTOSOWANIE MATERIAŁÓW TYPU MOF KADMU(II)

Wraz ze wzrostem liczby ludności i industrializacją, zanieczyszczenie środowiska substancjami organicznymi stało się przytłaczającym problemem całego świata. Jak skutecznie wykryć lub wyeliminować zanieczyszczenia? To pytanie stanowi wielkie wyzwanie dla ekologów i osób zajmujących się ochroną środowiska. P-nitroanilina (p-NA) znalazła zastosowanie w syntezie szerokiej gamy produktów chemicznych, w tym różnych barwników azowych, farmaceutyków, tworzyw sztucznych, leków czy fotosensybilizatorów [43,44]. P-nitroanilina stanowi zagrożenie dla środowiska, może powodować zatrucia, wypryski, zapalenia i zaczerwienienia skóry, dlatego stosuje się różne nowoczesne techniki instrumentalne do wykrycia tej nitropochodnej np. spektrometrię ruchliwości jonów, dyspersyjne promieniowanie rentgenowskie i wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC). Jednak te tradycyjne metody mają ograniczone działanie ze względu na zbyt złożoną obróbkę wstępną i wysokie koszty prowadzenia reakcji. Ponadto, duży problem stanowi selektywność oznaczania p-NA ponieważ posiada dwa izomery geometryczne (orto i meta-nitroanilinę). Oprócz podobnej budowy substancje te wykazują zbliżone właściwości fizyczne, np. gęstość ładunku, dlatego kluczową kwestią było opracowanie łatwych do zastosowania związków, które wykazują wysoką czułość w oznaczaniu p-NA. Sieci metaliczno-organiczne okazały się być obiecującym przedmiotem badań, ze względu na zdolność do rozpoznawania jonów, możliwości projektowania ich struktury, dostosowywania ich właściwości fizykochemicznych do aktualnych potrzeb badań, krótki czas prowadzenia reakcji, wyjątkową czułość i operatywność. Do tej pory materiałom typu MOF znacznie więcej uwagi poświęcono w kontekście fotokatalizy wykorzystując barwniki do zmniejszenia zanieczyszczeń ścieków, ze względu na duże powierzchnie międzyfazowe, krótką odległość dyfuzji dziur elektronowych oraz kontrolę struktury sieci metaloorganicznej. Udowodniono, że do degradacji zanieczyszczeń organicznych zawierających p-NA, wymagane jest posiadanie materiałów fotoaktywnych takich jak kwas 9-fenylkarbazolo-3,6-dikarboksylowy (H₂PDA), stosowany jako łącznik oraz skuteczny luminescencyjny i fotoadsorbujący katalizator. Stąd naukowcy stworzyli fotoaktywną strukturę metaloorganiczną CD-PDA, zawierającą elektrony π i wykazującą właściwości fluorescencyjne. Cd-PDA został wykorzystany jako czujniki do wykrywania para-nitroaniliny, stanowi jeden z najbardziej wydajnych porowatych czujników materiałów metaloorganicznych. Cd-PDA posiada wiele zalet takich jak: wysoka aktywność katalityczna, stabilność termiczna i dostępność. Na dobre właściwości luminescencyjne związku Cd-PDA oraz wysoką selektywność wykrywania przez

niego p-NA wpływa użycie jonu metalu z bloku d oraz sprzężonego z nim liganda organicznego, który wykazuje silne właściwości fotoaktywne i fluorescencyjne. Sieć metaloorganiczna zbudowana z cząsteczek Cd-PDA wykazała absorpcję promieniowania UV-Vis przy 326 nm, co w literaturze przypisywane jest przejściu elektronów pi ($\pi-\pi^*$) z ugrupowania 9-fenylokarbazolu. Jeszcze dokładniej, można go przypisać do intraligandowego transferu ładunku (ILCT) liganda H₂PDA. Potwierdzeniem jest podobna emisja podczas badania właściwości absorpcyjnych kwasu 9-fenylokarbazylo-3,6-dikarboksyowego. Aby zbadać potencjalne zastosowanie CD-PDA w wykrywaniu p-nitroaniliny (p-NA), zastosowano fluoroscencyjne miareczkowanie potencjometryczne, wykonywane poprzez stopniowe dodawanie p-NA do zawiesiny Cd-PDA w etanolu. Po dodaniu 0,125 mM p-NA do związku typu MOF, intensywność fluorescencji spadła do 96%. Nie zarejestrowano zmiany kształtu widm emisyjnych. Ponadto, wykazano doskonałą zależność liniową między intensywnością emisji a stężeniami p-NA od 0 do 10 μ M, co sugeruje, że stężenie Cd-PDA jest również przydatne do określenia ilościowego p-NA. W związku z tym granica wykrywalności Cd-PDA względem p-NA ustala się na poziomie 25 nM czyli poniżej 3,5 ppb. Wynik ten pokazał doskonałą skuteczność wykrywania p-NA pośród innych izomerów nitroaniliny, dzięki czemu możliwa jest jego identyfikacja. W związku z tym, że struktury izomerów nitroaniliny różnią się tylko położeniem podstawników -NH₂ i -NO₂ może to oznaczać, że nie tylko czynnik elektronowy jest odpowiedzialny za fluorescencję. Należy wspomnieć o dodatkowym silnym oddziaływaniu supramolekularnym jakim jest wiązanie wodorowe występujące między Cd-PDA a cząsteczką p-NA. Istnieje tu wysoka zależność między fluorescencją a wiązaniami wodorowymi możliwymi dzięki posiadaniu grup aminowych w p-nitroanilinie. Ponadto, Cd-PDA cechuje duża wydajność fotokatalityczna dla fotodegradacji błękitu metylenowego (MB) w obojętnym środowisku wodnym, przy stałej szybkości pierwszego rzędu. Dodatkowym pozytywnym aspektem jest możliwość ponownego użycia przez co najmniej pięć razy, bez zmniejszania jego aktywności katalitycznej. Wrażliwe właściwości sensoryczne i doskonałe właściwości fotokatalityczne sprawiają, że materiały typu MOF oparte na Cd-PDA są dobrymi kandydatami zarówno na materiały wykrywające zanieczyszczenia, jak i heterogeniczne fotokatalizatory [29].

4.2. PRAKTYCZNE ZASTOSOWANIE MATERIAŁÓW TYPU MOF CYNKU(II)

Ciekawe zastosowanie praktyczne wykazują sieci metaliczno-organicznych na bazie Zn-BTC wobec pestycydów z próbek wody. Związek typu MOF na bazie cynku(II) był stosowany w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej kilku aromatycznych pestycydów z różnych próbek ścieków. Badania właściwości

adsorpcyjnych Zn-BTC dla analitów organicznych mają kluczowe znaczenie dla zaobserwowania ich potencjału, biorąc pod uwagę obecność pierścieni fenylowych znajdujących się w czterech pestycydach takich jak: Avermectin, Pyridaben, Dursban, Carbofuran. Jako analit modelowy wybrano Fenvalerate i Triadimefon. Cztery wyżej wymienione pestycydy to związki o strukturze koniugatu π - π i posiadające silne powinowactwo do Zn-BTC ze względu na liczne pierścienie aromatyczne. Udowodniono, że ilość zaadsorbowanych cząsteczek pestycydów wzrastała wraz ze wzrostem sprzężonych wiązań podwójnych w pierścieniu aromatycznym, pokazuje to znaczącą rolę wiązania π - π oraz liczne interakcje z nim związane. Wyniki pokazują, że Zn-BTC ma właściwości pozwalające usunąć śladowe ilości pestycydów. Aby zademonstrować przydatność badanego Zn-BTC, sprawdzono właściwości tego związku z zanieczyszczonymi próbkami wody pochodzącymi z różnych aglomeracji chińskich w tym rzek, ścieków i wody kranowej. W wodzie pochodzącej z ścieków przemysłowych wykryto sześć pestycydów w ilości od 37,3 do 16,5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, w wodzie kranowej nie było pestycydów natomiast w ściekach bytowych odkryto pięć pestycydów w przedziale od 13,4 do 33,7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Różnice w wynikach są efektem kumulacji niebezpiecznych pestycydów w różnych miejscach pobierania próbek. Ujawniono tutaj tendencje, która pokazuje, że pestycydy niepolarne są bardziej skłonne do absorbowania przez sieci metaloorganiczne, przez występowanie materii organicznej, takiej jak próchnica i mikroorganizmy. Reasumując, zastosowanie Zn-BTC jako adsorbentu, okazało się sukcesem ze względu na: wysoką czułość, nietypowe właściwości adsorpcyjne, dobrą odtwarzalność i wyjątkową selektywność. Można się spodziewać, że cynkowe połączenia z sieciami metaloorganicznymi będą obiecującymi kandydatami do separacji zanieczyszczeń środowiska [32].

Drugim, ciekawym zastosowaniem materiałów typu MOF cynku(II) są baterie cynkowo-jonowe. Ze względu na niski poziom bezpieczeństwa i wysokie koszty wytwarzania akumulatorów litowo-jonowych potrzebne są alternatywne rozwiązania w technologii magazynowania energii, które będzie można wykorzystać w produkcji urządzeń przenośnych i mobilnych. Wśród różnych kandydatów wyróżnia się baterie cynkowo-jonowe (ZIB), które są uważane za najbardziej atrakcyjny wybór ze względu na metaliczny cynk występujący w naturalnych ilościach, nietoksyczność, niskie koszty produkcji oraz bezpieczeństwo. Kolejnym aspektem wpływającym na atrakcyjność wprowadzenia baterii cynkowo-jonowych jest to, że anoda cynkowa ma niski potencjał redoks (-0,76 V) i jej pojemność objętościowa jest prawie trzy razy większa niż litu, ze względu na przejście z 0 na +2 stopień utlenienia cynku ($\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$). Jedyнным problem, aby wdrożyć patent do praktycznego zastosowania to tworzenie się osadu na anodzie cynkowej, która niesie za sobą ryzyko zwarcia i awarii całego urządze-

nia. W celu poprawienia wydajności baterii, zastosowano elektrolit półprzewodnikowy w stanie stałym (SSE), który został zaprojektowany na bazie modyfikowanej sieci metaloorganicznej (MOF) [45]. Było to przełomowe rozwiązanie, ponieważ poprzednie pomysły oparte na wprowadzeniu soli TFSI czy CaCO_3 zakończyły się niepowodzeniem. ZnMOF-808 słynie ze stabilności mechanicznej i elektrochemicznej, potwierdzono również silne działanie galwanizacji cynku powodując powstawanie jednorodnej i gładkiej warstwy na anodzie cynkowej. Wprowadzenie SSE ma wiele zalet, takich jak wysokie przewodnictwo jonowe, brak problemów z wyciekami toksycznych cieczy organicznych, niska palność, nietloność oraz stabilność mechaniczna i termiczna. Pozwoliło to na osiągnięcie tak dużych objętości i gęstości energii, aby jedno ładowanie baterii w pojeździe elektrycznym starczyło na przejechanie ponad 800 kilometrów. Pomimo obiecujących zalet, nadal istnieją pewne ograniczenia, które utrudniają przejście SSE z badań akademickich do produkcji na dużą skalę, jednak wielu producentów samochodów jak Toyota, BMW, Honda i Hyundai spodziewa się zintegrowania tego nowatorskiego rozwiązania z urządzeniami i ich komercjalizacji w wyniku czego pojazdy elektryczne zasilane bateriami cynkowo-jonowymi pojawią się prawdopodobnie w 2025 roku [45-48].

Oprócz zastosowania związków typu MOF cynku(II) w bateriach cynkowo-jonowych, magazynowaniu wodoru czy absorbentach, warto też podkreślić znaczącą rolę w środkach przeciwbakteryjnych. Związki przeciwdrobnoustrojowe znalazły zastosowanie w dziedzinach, takich jak: medycyna np. w sprzęcie biomedycznym oraz spożywczym np. opakowania do przechowywania żywności czy sprzęcie do oczyszczania wody. Jednak problem z takimi materiałami polega na tym, że nie wykazują odporności na komórki drobnoustrojów, które trwale przylegają do powierzchni urządzeń, co powoduje zanieczyszczenie mikrobiologiczne i zwiększa częstość chorób przenoszonych przez zepsutą żywność i infekcje szpitalne. Na przykład bakterie takie jak *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella enterica*, *Bacillus subtilis* i *Acinetobacter baumannii* wykazują silną tendencję do tworzenia biofilmu i są wysoce odporne na środki dezynfekujące. Związki typu MOF posiadają wyjątkowe zalety w porównaniu z konwencjonalnymi materiałami porowatymi, takie jak zeolity i węgiel aktywny, w tym wysoko specyficzną powierzchnię, regulowane pory i porowate powierzchnie. Naukowcy w ostatnim czasie opracowali sposób przygotowania MOF opartego na jonach Ag^+ , które wykazały działanie przeciwbakteryjne wobec gram-ujemnych i gram-dodatnich bakterii. Wykazali również, że nanocząsteczki ZnO są nietoksyczne, fotoutleniające, fotokatalizujące, i nie podrażniają skóry. Restrepo i jego grupa badawcza dowiedli, że struktury Zn-MOF w połączeniu z benzoesanem hydrazyny wykazują silne działanie przeciwbakteryjne w stosunku do gram-dodatnich bakterii *Staphylococcus aureus* z powodu kontrolowanego

uwalniania liganda. Ponadto udowodniono pozytywne działanie nanostruktur Zn-MOF osobno i w połączeniu z antybiotykami, takimi jak ampicylina i kanamycyna przeciwko bakteriom takim jak *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus lentus* i antybiotyki *Listeria monocytogenes* [49].

UWAGI KOŃCOWE

Złożoność związków typu MOF, badano i analizowano na przestrzeni lat pod względem wpływu różnych czynników na ich: strukturę, właściwości fizykochemiczne oraz praktyczne zastosowanie. Zarówno złożoność, jak i niejednorodność MOF pozwalają na dalsze poszerzanie wiedzy z zakresu konstrukcji nowych struktur sieci metaloorganicznych. Kontrolowanie przestrzennego rozmieszczenia ligandów organicznych i jonów metali może prowadzić do powstania wielu materiałów o specyficznych właściwościach fizykochemicznych, wykonujących ważne funkcje takie jak: magazynowanie alternatywnych, zielonych źródeł energii, absorpcja, wykrywanie zanieczyszczeń czy fotokataliza heterogeniczna. Układy przestrzenne można osiągnąć poprzez integrację wielu SBU z jonami metali bezpośrednio lub metodami postsyntetycznymi. Wprowadzenie SBU oznacza punkt zwrotny w rozwoju chemii MOF, związki te będą odgrywać kluczową rolę w rozwoju polimerów koordynacyjnych i sieci metaloorganicznych. aby uzyskać dostęp do nowych struktur, właściwości i zastosowań [2,50,51].

PODZIĘKOWANIE

J. Drzeżdżon dziękuje Fundacji na rzecz Nauki Polskiej - Stypendysta korzystający ze wsparcia finansowego Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (FNP).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.Y. Robin, K.M. Fromm, *Coord. Chem.*, 2006, **250**, 2127.
- [2] N.L. Rossi, *Science*, 2003, **300**, 1127.
- [3] D. Zych, J. Drzeżdżon, L. Chmurzyński, D. Jacewicz, *Wiad. Chem.*, 2019, **73**, 401.
- [4] H. Furukawa, *Science*, 2013, **341**, 6149.
- [5] J.L.C. Rowsell, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, **73**, 3.
- [6] J. Yang, *J. Mater. Chem.*, 2014, **2**, 19005.
- [7] M.J., Kalmutzki, N., Hanikel, O.M. Yaghi, *Sci. Adv.*, 2018, **4**, 9180.
- [8] M.L. Clark, P.L. Cheung, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 2021.
- [9] J.N. Miller, J.K. McCusker, *Chem. Sci.*, 2020, **11**, 5191.
- [10] N.I. Regenauer, S. Settele, E. Bill, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 2604.
- [11] D. Jing-Cao, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1391.
- [12] T.N. Pashirova, *Inter. J. Pharm.*, 2020, **575**, 118953.
- [13] R.J. Herr, *Bioorg. Med. Chem.*, 2002, **10**, 3379.
- [14] Z.P. Demko, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 7945.
- [15] X. Xue, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 6544.
- [16] A. Erxleben, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **246**, 203.

- [17] M.R. Ryzhikov, S.G. Kozlova, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 1197.
- [18] J. Ha, J.H. Lee, H.R. Moon, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 12.
- [19] H. Xu, S. Sommer, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 2051.
- [20] X.L. Lv, L. Feng, K.Y. Wang, L.H. Xie, T. He, W. Wu, H.C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **60**, 2053.
- [21] Q. Jian-Hua, *CrystEngComm.*, 2012, **14**, 2891.
- [22] C. Jiang, Q. Luo, *CrystEngComm.*, 2020., **22**, 587.
- [23] P.K. Yaman., M. Arıcı, H. Erer, *J. Mol. Struct.*, 2021, **1229**, 129499.
- [24] F. Tian, N. Shen, S.C. Chen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2019, **645**, 57.
- [25] X. Xue, Y. Liu, Q. Liu, X. Wang, W. Li, *J. Cluster Sci.*, 2019, **30**, 777.
- [26] Y. Zhang, V.A. Blatov, *Polyhedron.*, 2018, **155**, 223.
- [27] R. Diana, B. Panunzi, *Molecules*, 2020, **25**, 4984.
- [28] A. Patil, S. Salunke-Gawali, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, **482**, 99.
- [29] P. Wu, Y. Liu, Y. Li, *J. Mat. Chem. A.*, 2016, **4**, 16349.
- [30] Y. Bai, B. Zhang, L. Chen, *Nanosc. Res. Lett.*, 2018, **13**, 1.
- [31] M. Weston, A.D. Tjandra, R. Chandrawati, *Polymer Chem.*, 2020, **11**, 166.
- [32] W. Xuemei, *Microchim. Acta.*, 2017, **184**, 3681.
- [33] C. Singh, S. Mukhopadhyay, I. Hod, *Nano Conver.*, 2021, **8**, 1.
- [34] V. Borovkov, *Front. Chem.*, 2015, **3**, 50.
- [35] K. Schröck, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 4732.
- [36] H. Xianqiang, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 2624.
- [37] S. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14176.
- [38] P. Deria, J.E. Mondloch, O. Karagiari, W. Bury, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5896.
- [39] F.A.A. Paz, J. Klinowski, S.M. Vilela, J.P. Tome, J.A. Cavaleiro, J. Rocha, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1088.
- [40] S. Mandal, S. Natarajan, P. Mani, A. Pankajakshan., *Adv. Funct. Mat.*, 2020, 2006291.
- [41] S. Galli, N. Masciocchi, V. Colombo, A. Maspero, G. Palmisano, F.J. Lopez-Garzon, M. Domingo-Garcia, I. Fernandez-Morales, E. Barea, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 1664.
- [42] V. Colombo, C. Montoro, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12830.
- [43] M. Malakootian, M. Pournamdari, A. Asadipour, H. Mahdizadeh, *Kor. J. Chem. Eng.*, 2019, **36**, 217.
- [44] X. Lu, Y. Yang, Y. Zeng, L. Li, X. Wu, *Biosens. Bioelectron.*, 2018, **99**, 47.
- [45] W. Ziqi, *Nano Energy.*, 2019, **56**, 92.
- [46] Ch. Zhen, K. Guk-Tae, W. Zeli, B. Dominic, *Nano Energy*, 2019, **64**, 103986.
- [47] R. Baldwin, *Car and Driver*, 2020.
- [48] K. Taehoon, S. Wentao, S. Dae-Yong, *J. Mater. Chem. A.*, 2019, **7**, 2942.
- [49] F. Akbarzadeh, *Heliyon*, 2020, **6**, 3231.
- [50] O.M. Yaghi, L. Guangming, L. Hailian, *Nature*, 1995, **378**, 703.
- [51] A.W. Augustyniak, A.M. Trzeciak, *Wiad. Chem.*, 2019, **73**, 221.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 maja 2021 r.