

SIECI METALO-ORGANICZNE JAKO MULTIFUNKCJONALNE MATERIAŁY PRZYSZŁOŚCI – MECHANOCHEMICZNE PODEJŚCIE DO SYNTEZY

METAL-ORGANIC FRAMEWORKS AS MULTIFUNCTIONAL MATERIALS OF THE FUTURE – MECHANOCHEMICAL APPROACH TO SYNTHESIS

Damian Jędrzejowski

*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
e-mail: dj.jedrzejowski@student.uj.edu.pl*

*Praca wyróżniona w konkursie Krakowskiego Oddziału PTChem na konferencji
studenckiej Horyzonty Nauki – Forum prac Dyplomowych 2017*

Abstract

Wprowadzenie

1. Sieci metalo-organiczne; 1.1. Definicja sieci metalo-organicznej; 1.2. Historia sieci metalo-organicznych; 1.3. Podziały istniejących sieci; 1.4. Wykorzystywane metody syntez i wyzwania stojące przed naukowcami
2. Mechanosynteza – przekazywanie energii mechanicznej do układu chemicznego; 2.1. Istota mechanochemii; 2.2. Zalety i ograniczenia podejścia mechosyntetycznego
3. Mechanosynteza sieci MOF; 3.1. Idea syntezy sieci MOF z wykorzystaniem siły mechanicznej; 3.2. Warianty mechosyntezy: NG, LAG, ILAG; 3.3. Metody badań *ex situ* oraz *in situ*

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane



materiałów protonoprzewodzących.

Damian Jędrzejowski – brązowy medalista 47. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Baku, laureat 3 miejsca 61. Ogólnopolskiej Olimpiady Chemicznej. W 2015 r. rozpoczął studia licencjackie na kierunku chemia na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie, w ramach Indywidualnego Programu Studiów. Pracę licencjacką wykonywał w Zespole Chemii Koordynacyjnej pod kierunkiem dr hab. Dariusza Matogi. Tematyka prowadzonych badań dotyczy wielu ścieżek syntezy, w tym mechanochemicznej, nowych sieci metalo-organicznych oraz ich modyfikacji, głównie w kontekście

ABSTRACT

Metal-organic frameworks (MOFs) are a relatively new class of advanced inorganic-organic materials. Due to their modular structures and possible incorporation of various properties, that materials find more and more applications in many fields of science and industry. MOFs are coordination polymers, i.e. compounds with coordination bonds propagating infinitely in at least one dimension. Their characteristic feature is the presence of potential free spaces, i.e. pores. The free spaces often appear after proper activation, e.g. thermal activation. Other common properties of MOFs include for instance large specific surface areas and pore volumes, modifiable size and chemical environment of the pores, and network flexibility. All these properties result in the use of MOFs in e.g. selective sorption, separation or storage of gases, heterogeneous catalysis, design and fabrication of sensors, etc.

During more than twenty years of the history of MOFs, many methods of their synthesis have been developed, including the most popular in solution at elevated temperatures (e.g. solvothermal method). Nevertheless, the activity of pro-ecological environments and the requirements set by international organizations encourage scientists to create new methods of synthesis, which, according to the guidelines presented by the 12 principles of green chemistry, will be safer, less aggressive, less toxic and less energy-consuming. One of the answers to meet these requirements is the use of mechanochemistry. Mechanochemical synthesis relies on the supply of energy to a system by mechanical force, by grinding or milling. By combining or transforming solids in this way, the presence of a solvent, which is most often the main source of contamination and waste, can be minimised or completely excluded.

Mechanical force is typically used for purposes other than MOF synthesis, e. g. catalyst grinding. Nevertheless, the use of mechanical force in synthesis is becoming more and more popular. The most important advantages of this approach, apart from its environmental impact, are very high efficiency (usually close to 100%) and drastically reduced reaction time. Of course, there are examples where these advantages are not observed. In such cases, mechanochemical modifications are introduced, such as e.g. addition of small amount of liquid (Liquid-Assisted Grinding) and/or a small addition of simple inorganic salt (Ion- and Liquid-Assisted Grinding). Furthermore, new instrument setups are being developed to monitor reaction mixtures *in situ* during mechanochemistry, e.g. by use of such techniques as powder X-ray diffraction and Raman spectroscopy. This enables valuable insights into mechanisms and allows for mechanochemistry optimization.

Keywords: metal-organic framework, mechanochemistry, mechanochemistry, coordination polymer, coordination chemistry, porous materials, multifunctional materials

Słowa kluczowe: sieć metalo-organiczna, mechanochemia, mechanochemia, mechanochemia, polimery koordynacyjne, chemia koordynacyjna, materiały porowate, materiały multifunkcjonalne

WPROWADZENIE

Obserwując rozwój współczesnej nauki można śmiało wysnuć tezę, iż zasadniczo każda jej dziedzina usiłuje znaleźć jak największą liczbę zastosowań dla życia codziennego każdego człowieka. Nie inaczej jest w przypadku chemii. Mimo że gałęzie takie jak chemia fizyczna, teoretyczna czy nieorganiczna w odczuciu osób nie zajmujących się chemią mogą być całkowicie nieprzydatne dla rozwoju współczesnego świata, to doniesienia naukowe zdają się twierdzić coś zupełnie odmiennego [1–3]. Chemia nieorganiczna posiada obecnie wiele zupełnie nowych „poddziedzin”, które naturalnie usiłują znaleźć jak najwięcej aplikacji w obszarach, jakie wyznacza dynamiczny rozwój współczesnego świata [1].

Jedną z gałęzi chemii, którą można zaliczyć do wspomnianych „poddziedzin” jest chemia koordynacyjna. W pojęciu tym zawierają się wszystkie substancje, nazywane związkami koordynacyjnymi, których kluczowym elementem budowy jest wiązanie koordynacyjne. Podklasę tej grupy stanowią z kolei polimery koordynacyjne, które podobnie jak polimery organiczne tworzone są zazwyczaj z indywidualów mogących istnieć samodzielnie i tworzą w ten sposób nieskończony łańcuch, warstwę lub szkielet trójwymiarowy. Kolejną klasą związków koordynacyjnych są sieci koordynacyjne, które obejmują dwu- oraz trójwymiarowe polimery koordynacyjne, oraz jednowymiarowe polimery, które zbudowane są z przynajmniej dwóch nici połączonych łącznikami. Jeśli sieć koordynacyjna posiada natomiast w swojej strukturze wolne przestrzenie bądź przestrzenie zajmowane przez cząsteczki, które na drodze aktywacji mogą zostać usunięte, nazywamy ją siecią metalo-organiczną (ang. *Metal-Organic Framework*, MOF) lub porowatym polimerem koordynacyjnym (ang. *Porous Coordination Polymer*, PCP) [4]. Przedstawioną genezę sieci metalo-organicznych przedstawia schematycznie Rysunek 1. Często porównuje się właściwości sieci metalo-organicznych do polimerów organicznych oraz do porowatych materiałów nieorganicznych, w szczególności zeolitów. W przeciwieństwie do typowych polimerów organicznych, sieci typu MOF są (w większości przypadków) krystaliczne, mają dobrze zdefiniowaną budowę; natomiast w przeciwieństwie do zeolitów, które często są porowatymi glinokrzemianami, sieci metalo-organiczne posiadają pewną elastyczność, związaną z obecnością wiązań koordynacyjnych; ponadto znacznie prostsza jest w ich przypadku modyfikacja wielkości oraz otoczenia chemicznego porów.



Rysunek 1. Hierarchia związków koordynacyjnych
Figure 1. Hierarchy of coordination compounds

Zainteresowanie sieciami metalo-organicznymi spowodowane jest ich różnorodnymi właściwościami, które modułują powstające zastosowania [5]. Początkowo, jednym z głównych celów w badaniach tych materiałów było zwiększanie porów aby zwiększyć ilość zaadsorbowanych gazów i umożliwić ich magazynowanie. Z kolei możliwość zmiany otoczenia chemicznego poru dodatkowo wpływa na selektywność chemisorpcji gazów [6, 7]. W kolejnych latach intensyfikowały się poszukiwania nowych właściwości, aby móc zastosować układy typu MOF np. w katalizie heterogenicznej [8], transporcie leków [9], konstruowaniu sensorów [10] oraz membran protonoprzewodzących [11]. Możliwość sprzęgania ze sobą kilku właściwości, np. fluorescencji z sorpcją wybranego gazu powoduje, że szczególnie takie materiały uważa się za wartościowe i mogące zrewolucjonizować świat.

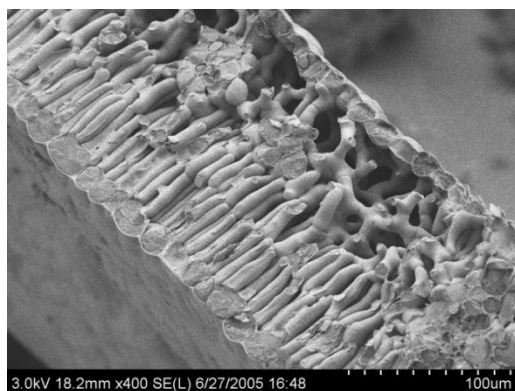
1. SIECI METALO-ORGANICZNE

1.1. DEFINICJA SIECI METALO-ORGANICZNEJ

Ogólnie przyjęta definicja [4] sieci metalo-organicznej podaje, że jest nią każdy polimer koordynacyjny, zbudowany z ligandów organicznych jako łączników (ang. *linkers*) oraz z jonów metali bądź klastrów (np. Zn_4O^{6+}) jako węzłów (ang. *nodes*). Dodatkowo, konieczne jest, by sieć zawierała potencjalne wolne przestrzenie, często nazywane porami. Pory mogą być wolne, lub zawierać małe cząsteczki/jony; nazywa się je gośćmi, w nawiązaniu do układów typu „gość–gospodarz”. Goście mogą być usunięci (poprzez aktywację, np. termiczną) albo wymienieni na innych gości [12]. W zależności od potencjału cząsteczek/jonów do oddziaływania z siecią metalo-organiczną, mogą one zajmować konkretne miejsca (np. poprzez wiązania wodorowe lub oddziaływania van der Waalsa) lub występować w miejscach losowych.

W powyższej definicji pojawia się pojęcie potencjalnych wolnych przestrzeni, których naturalną konsekwencją jest porowatość sieci. Z tego powodu, czasami

spotkać się można ze wspomnianym już akronimem, PCP. Porowatość jest zjawiskiem które jest bardzo rozpowszechnione w przyrodzie (Rys. 2). Na początku warto zwrócić uwagę na podział porów. Ze względu na wielkość, wyróżnia się mikropory (< 2 nm), mezopory (pomiędzy 2 a 50 nm) oraz makropory (> 50 nm). Można także się zetknąć z grupą ultramikroporów, których rozmiar jest mniejszy od 0,5 nm [13]. Oprócz oczywistych przykładów jak gąbki morskie czy pumeks, posiadających ogromne (w stosunku do dolnej granicy wielkości makroporów) pory, wymienić można również ziemię gruntową, która w swoim upakowaniu posiada wolne przestrzenie, płuca organizmów żywych, posiadające pęcherzyki, skały, jak np. piaskowiec czy także zeolity – materiały mikro- i mezoporowate, naturalnie występujące w przyrodzie, które jednocześnie wprost lub po pewnych modyfikacjach znajdują zastosowanie w przemyśle. W stosunku do porów glinokrzemianowych zeolitów pory sieci metalo-organicznych mają wiele zalet. Obecność ugrupowań organicznych na krawędziach czy też ścianach porów umożliwia wielorakie modyfikacje charakteru chemicznego przestrzeni poru. Te same łączniki, poprzez możliwość ich prostego zastępowania innymi umożliwiają kontrolę wielkości poru; w zależności od tego czy korzystna jest niewielka, specyficzna dla konkretnego gościa wielkość, czy też pożądana jest jak największa objętość poru – by dla przykładu zwiększyć fizysozorcję. Dla chemisorpcji z kolei duże znaczenie ma zwiększanie powierzchni wewnętrznej powierzchni właściwej materiału. Sieci MOF wykazują niezwykle rozwiniętą powierzchnię właściwą, która może osiągać wartości przewyższające 7000 m²/g [14]. Tak szerokie możliwości modyfikacji powodują, że sieci metalo-organiczne postrzegane są jako bardzo atrakcyjne w środowiskach naukowych, zwłaszcza jako wielofunkcyjne materiały przyszłości.

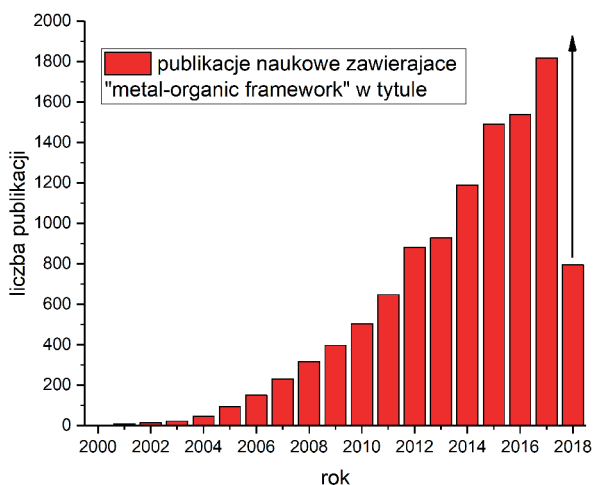


Rysunek 2. Zdjęcie SEM liścia orzecha włoskiego przedstawiające jego makropory. Zaczepnięto z: <http://www.trr141.de/index.php/research-areas-2/research-areas/> za pozwoleniem State Museum of Natural History, Stuttgart, Germany

Figure 2. SEM picture of a walnut leaf showing its macropores. Reprinted from: <http://www.trr141.de/index.php/research-areas-2/research-areas/> with permission from State Museum of Natural History, Stuttgart, Germany

1.2. HISTORIA SIECI METALO-ORGANICZNYCH

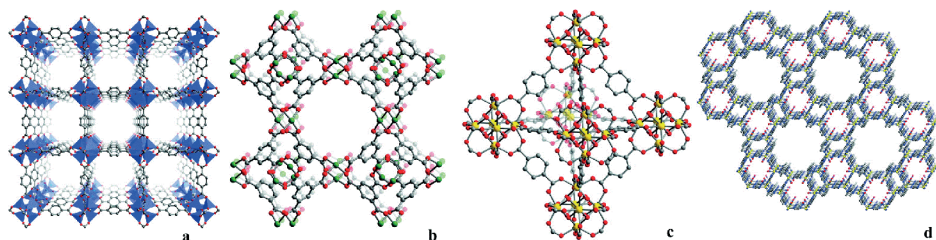
Sieci metalo-organiczne pojawiły się w nauce nieco ponad dwie dekady temu. Pierwsze sieci stworzone z nieorganicznego rdzenia i organicznego łącznika powstawały już wcześniej, i tak pierwszą opublikowaną strukturę podają Saito i współpracownicy [15]. Niemniej jednak początek historii sieci MOF datuje się często na 1995 rok, kiedy to pierwszy raz użyty został w literaturze termin sieć metalo-organiczna, w kontekście materiału opartego na jonach miedzi(II) i 4,4'-bipirydyłu [16]. W kolejnych latach rozwój układów typu MOF był niezwykle dynamiczny, stąd bardzo często prezentuje się niemal wykładniczy wzrost liczby publikowanych struktur czy artykułów naukowych o sieciach typu MOF (Rys. 3).



Rysunek 3 Liczba publikacji naukowych, które w tytule zawierają zwrot "metal-organic framework", stan na dzień 06.05.2018

Figure 3 Number of scientific publications containing „metal-organic framework” phrase in title, data from 06.05.2018

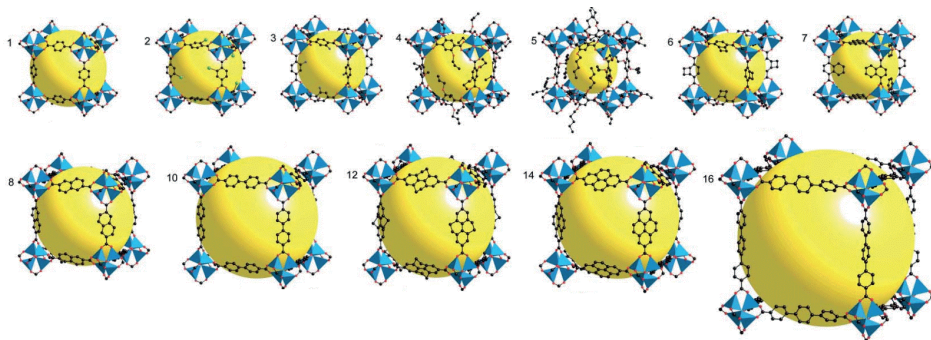
Istotnymi momentami w historii sieci typu MOF były publikacje kluczowych struktur (Rys. 4). Jednym z bardziej znanych jest MOF-5. Bazuje on na klastrach oksotetracynkowych jako rdzeniach oraz jonach kwasu tereftalowego jako ligandach [17]. W przypadku, gdy węzeł sieci stanowi klaster zawierający kilka kationów metali zwykle się je nazywać drugorzędowymi jednostkami budulcowymi (ang. *Secondary Building Unit*, SBU). Kolejną z sieci, istotną dla chemii sieci metalo-organicznych jest HKUST-1, zbudowany z jonów miedzi(II) oraz anionów kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego. Szczególną jego cechą jest stabilność w wodzie, wówczas rzadko spotykana [18]. Kolejny przykład sieci, która znacząco wyróżnia się stabilnością termiczną jest UiO-66, skonstruowana z jonów cyrkonu(IV) oraz jonów tereftalanowych [19]. Warto wspomnieć też całą rodzinę sieci, których głównym ligandem jest imidazol i jego pochodne, którą zwykle się opisywać akronimem ZIF (ang. *Zeolitic Imidazolate Framework*).



Rysunek 4. Struktury opisywanych sieci: a – MOF-5, b – HKUST-1, c – UiO-66, d – ZIF-70. Rysunki zaczerpnięto z Chem. Rev., 2012, **112**, 2, 724, za zgodą American Chemical Society

Figure 4. Structures of described frameworks: a – MOF-5, b – HKUST-1, c – UiO-66, d – ZIF-70. Reprinted with permission from Chem. Rev., 2012, **112**, 2, 724. Copyright 2012 American Chemical Society

W swojej historii układy typu MOF doczekały się także zupełnie bezprecedensowej klasy, jaką jest szereg izoretikularnych sieci (ang. *Isoreticular Metal-Organic Framework*, IRMOF). Szereg IRMOF bazuje na topologicznie identycznych sieciach, których jedyną zmianą w kolejnych sieciach szeregu jest zwiększanie długości łącznika. Dla przykładu, wspomniana już sieć MOF-5 jest jednocześnie nazywana jako IRMOF-1, gdyż jest pierwszą siecią podstawowego szeregu izoretikularnych sieci cynkowych (Rys. 5). Modyfikacje wielkości porów, o których wspomniano w poprzednim paragrafie są dobrze widoczne na szeregu IRMOF.



Rysunek 5. Szereg izoretikularnych sieci MOF, 1–16. Rysunek zaczerpnięto z CrystEngComm, 2002, **4**, 401, za zgodą The Royal Society of Chemistry

Figure 5. Isoreticular MOF series. Reprinted from CrystEngComm, 2002, **4**, 401 by permission of The Royal Society of Chemistry

1.3. PODZIAŁY ISTNIEJĄCYCH SIECI

Ze względu na wykładniczo rosnącą liczbę opisanych struktur sieci metalo-organicznych, wielu naukowców podejmowało dyskusję na temat utworzenia klasyfikacji sieci metalo-organicznych. Obecnie wyróżnić można kilka podziałów, jak na przykład ze względu na:

- Wymiarowość: w zależności od tego, czy podstawowa jednostka sieci jest łańcuchem lub innym jednowymiarowym polimerem, czy jest warstwą lub biwarstwą, czy tworzy sieć trójwymiarową. Jedno- i dwuwymiarowe jednostki polimeryczne tworzą całość dzięki słabym oddziaływaniom, takim jak wiązania wodorowe czy oddziaływania van der Waalsa.
- Właściwości: w zależności czy głównym zadaniem sieci jest sorpcja gazów, czy ich separacja, czy też dostarczanie leków, rozróżnia się różne typy sieci MOF.
- Rodzaje ligandów: w zależności czy są to ligandy *O*-donorowe, czy *N*-donorowe. Pojawiają się także inne, choć rzadziej spotykane, jak *P*-donory czy *S*-donory. Bardzo częstymi są natomiast sieci posiadające więcej niż jeden rodzaj łącznika, tzw. *mixed-linker MOF*.
- Zachowanie po usunięciu cząsteczek gości – klasyfikacja Kitagawy; zachowanie to mówi o stabilności oraz elastyczności sieci. Pierwsza generacja to sieci ulegające destrukcji po ewakuacji gości. Druga generacja to sieci zachowujące pierwotną strukturę szkieletu. Trzecia generacja to natomiast sieci, których szkielet ulega deformacjom (tzw. sieci elelastyczne lub dynamiczne) [20].

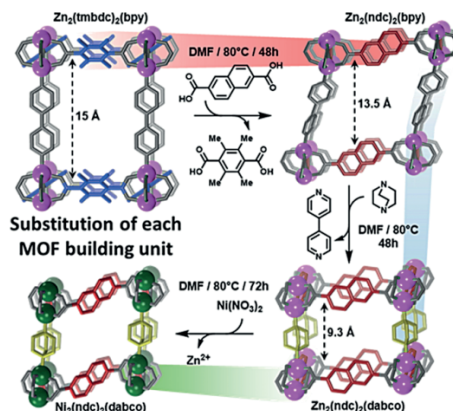
Poza wymienionymi, typowymi podziałami można spotkać w literaturze także rozróżnienie na sieci interpenetrowane oraz nie ulegające interpenetracji (np. MOF-5 oraz MOF-5-i); ze względu na niedawne odkrycie amorficznych sieci typu MOF o charakterze szkiele [21] można także dzielić sieci na krystaliczne i amorficzne; bardzo często sieci dzieli się ze względu na ładunek – znaczna część istniejących struktur to sieci obojętne ale często zdarzają się także naładowane szkielety, których ładunek kompensowany jest obecnością jonów w wolnych przestrzeniach. Innym podziałem jest rozróżnienie ze względu na wymiarowość porów – nawet dla analogicznych sieci zbudowanych np. z dwuwymiarowych warstw możliwe jest istnienie porów zerowymiarowych i jednowymiarowych [22]. Wraz z rozwojem tej nauki i zwiększającym się zainteresowaniem naukowców polimerami koordynacyjnymi spodziewać się można, iż w najbliższym czasie powstaną kolejne generacje i konieczne stanie się proponowanie nowych podziałów i wskazywanie nowych klas.

1.4. WYKORZYSTYWANE METODY SYNTEZ I WYZWANIA STOJĄCE PRZED NAUKOWCAMI

Przy rozróżnieniu metod syntezy sieci MOF podaje się zazwyczaj dwie główne gałęzie – syntezę *de novo*, z prostych niepolimerycznych prekursorów oraz post-syntetyczne modyfikacje (ang. *Post-Synthetic Modifications*, PSMs), które wykorzystują już istniejące polimery koordynacyjne. Przy konstrukcji *de novo* sieci metalo-organicznych wykorzystuje się metodę bloków budulcowych. Podobnie jak w przypadku polimerów organicznych gdzie prekursorem jest monomer, który jako zwielokrotniona jednostka (mer) tworzy całą sieć (polimer), tak i przy konstruk-

cji polimerów koordynacyjnych stosuje się bloki budulcowe – jak już wspomniano w definicji – łączniki i węzły, które budują całą sieć. Podobnie też, jak monomer jest prekursorem polimeru, tak też prekursorami węzłów są albo proste sole nieorganiczne albo preorientowane dyskretne kompleksy [23], natomiast dla ligandów karboksylanowych albo kwasy karboksylowe albo ich sole. Efektem wykorzystywanym przy konstrukcji sieci metalo-organicznych *de novo* jest zjawisko samoorganizacji (ang. *self-assembly*). W syntezie takiej wykorzystuje się spontaniczne uporządkowanie układu związane z obniżeniem energii w wyniku utworzenia oddziaływań, zwłaszcza koordynacyjnych. Oczywiście, są efekty które mają kluczowy wpływ na samoorganizację i są to parametry węzła, takie jak dołączalność, czy też parametry jonów metali w węzle, takie jak liczba koordynacyjna, stopień utlenienia, promień jonowy, twardość (w ujęciu teorii HSAB, twardych i miękkich kwasów i zasad), etc. Analogicznie, również można wyróżnić szereg właściwości liganda, pośród których warto wymienić dentność (liczba atomów zdolnych do związania się koordynacyjnie z węzłem) czy też kąt, który generuje bądź strukturę dyskretną, bądź polimeryczną. Wszystkie te efekty mają wpływ na samoorganizację sieci i bywają wykorzystywane w projektowaniu nowej struktury.

W odróżnieniu od syntezy *de novo*, PSM jest metodą modyfikującą już wcześniej zsyntezowany polimer koordynacyjny. Przykładów PSM jest bardzo wiele; istnieją sieci których jedyną metodą syntezy jest modyfikacja postsyntetyczna innych sieci [24, 25]. Wyróżnia się tu m.in. wymianę liganda karboksylanowego, wymiana liganda obojętnego, wymianę węzła, wymianę cząsteczek gości. Dosadnym przykładem syntezy poprzez modyfikacje postsyntetyczne jest praca Huppa, Farhy i współpracowników [26], w której przedstawiona została konstrukcja sieci poprzez całkowitą wymianę wszystkich jednostek budulcowych, jeden po drugim (Rys. 6). Modyfikacje postsyntetyczne nie dotyczą wyłącznie reakcji związanych z rozrywaniem wiązania koordynacyjnego. Istnieje także cała gama przykładów, które angażują np. potencjalne miejsca koordynacyjne na już istniejących łącznikach do stworzenia nowego wiązania koordynacyjnego z nowym jonem metalu. Jest to przykład postsyntetycznej metalacji. Szerzej ten temat opisuje praca Evansa, Sumbly'ego i Doonana [27]. Następnym przykładem jest reakcja organiczna, np. kondensacji na łącznikach organicznych obecnych w sieci.

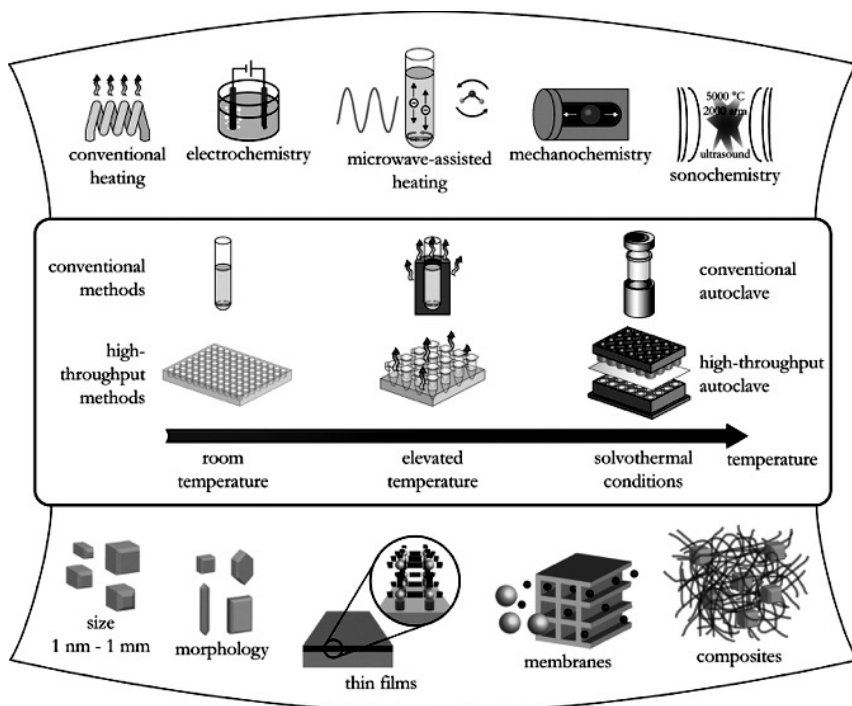


Rysunek 6. Pierwszy przykład całkowitej przebudowy sieci MOF za pomocą postsyntetycznych modyfikacji. Rysunek zaczerpnięty z Eur. J. Inorg. Chem., 2016, 27, 4345, za zgodą Wiley Online Library

Figure 6. First example of total reconstruction of a MOF by post-synthetic modifications. Reprinted from Eur. J. Inorg. Chem., 2016, 27, 4345 with permission from the Wiley Online Library

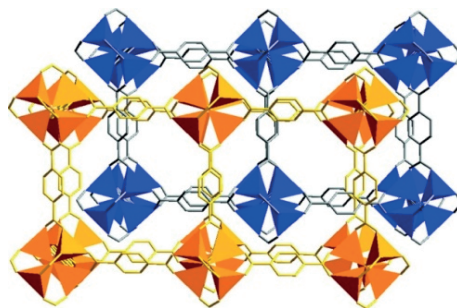
Wymieniwszy teoretyczne podejścia do syntezy, należy skupić się na wymiarze praktycznym. Kluczowym zagadnieniem jest odpowiednie dostarczenie energii do układu chemicznego (Rys. 7). Energia konieczna jest do powstania wiązania koordynacyjnego oraz innych reakcji towarzyszących (deprotonacja, reakcje redoks, itd.). Duża część publikacji opisuje solwotermalną metodę syntezy (czyli ogrzewanie powyżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika). Także wykorzystując wyższą temperaturę, niższą jednak od temperatury wrzenia, można otrzymać sieci metalo-organiczne. Często spotykanym jest ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w autoklawach lub piecach czy blokach termicznych. Na szczególną uwagę zasługuje popularna metoda ogrzewania w *N,N*-dimetyloformamidzie (DMF, lub jego analogach, *N,N*-dietyloformamidzie czy *N,N*-dimetyloacetamidzie, itp.), która ma zasadniczą zaletę przy wykorzystaniu ligandów anionowych. Ich prekursorzy są obojętne, jak np. kwasy karboksylowe czy imidazol. Mechanizm działania tego rozpuszczalnika opiera się na rozkładzie w temperaturze poniżej temperatury wrzenia (< 153°C) do m. in. zasadowej dimetyloaminy. Powstając, stopniowo deprotonuje ona prekursor liganda, umożliwiając powolną krystalizację. Takie podejście często umożliwia otrzymanie monokryształów, które przydatne są pod kątem rentgenowskich badań strukturalnych. Pomimo to, szczególnie ze względu na teratogenne właściwości DMF poszukuje się alternatyw dla tej metody. Jedną z mniej znanych metod dostarczania energii, która eliminuje konieczność ogrzewania jest metoda elektrochemiczna [28]. Inna metoda wykorzystuje promieniowanie mikrofalowe. Nierzadko powoduje to skrócenie czasu reakcji z kilkudziesięciu godzin do mniej niż jednej godziny, jednocześnie umożliwiając ograniczenie strat energii [29]. Dwie inne metody wykorzystują dostarczenie energii na sposób mechaniczny. Pierwsza to sonochemia, która wykorzystuje ultradźwięki i energię powstającą głównie w zjawisku kawitacji (gwałtowne zapadanie się pęcherzyków w roztworze i powstające

w ten sposób lokalnie bardzo duże ciśnienia) [30]. Druga metoda, której dotyczą kolejne dwa rozdziały tej pracy to mechanochemia w ciele stałym. Opiera się ona na dostarczeniu energii do układu chemicznego poprzez ucieranie bądź mielenie ciał stałych [31].



Rysunek 7. Sposoby dostarczania energii w celu syntezy sieci MOF i możliwe do otrzymania postaci produktu. Rysunek zaczerpnięty z Chem. Rev., 2012, **112**, 2, 933, za zgodą American Chemical Society
 Figure 7. Ways of supplying energy to synthesize MOFs and possible forms of a product. Reprinted with permission from Chem. Rev., 2012, **112**, 2, 933. Copyright 2012 American Chemical Society

W zależności od poszukiwanych właściwości, naukowcy muszą zmierzyć się z wieloma wyzwaniami stojącymi na ich drodze. W przypadku gdy głównym zastosowaniem sieci ma być interakcja (sorpcja lub rozdział) z gazem, kluczowe znaczenie ma wielkość oraz powierzchnia właściwa porów. Jak wspomniano, w niektórych przypadkach korzystniejszym może okazać się ograniczenie wielkości porów, celem zwiększenia selektywności sorpcji danej molekuly. Zjawiskiem, jakie w tym może pomagać ale też przeszkadzać jest interpenetracja sieci. Polega ona na wzajemnym przenikaniu się szkieletów i prowadzi do znacznego zmniejszenia wielkości porów. Zjawisko to można jednak kontrolować, na przykład poprzez dobór rozpuszczalnika, którego cząsteczki będą jednocześnie gośćmi w porach. Przykładem jest synteza MOF-5 oraz jego interpenetrowanej wersji, MOF-5-i, zaprezentowana przez Kima i współpracowników [32].



Rysunek 8. Struktura interpenetrowanej wersji MOF-5 (porównaj Rys. 4a). Rysunek zaczerpnięto z Inorg. Chem., 2011, 50, 8, 3691, za zgodą American Chemical Society

Figure 8. Structure of interpenetrated version of MOF-5 (Compare to Fig. 4a). Reprinted with permission from Inorg. Chem., 2011, 50, 8, 3691. Copyright 2012 American Chemical Society

Na zakończenie warto wspomnieć także o zastosowaniach, dla jakich projektuje się sieci metalo-organiczne. Przytoczono przykłady selektywnej sorpcji gazów i wynikającej z nich możliwości separacji gazów. Nierzadko wykorzystuje się także sprzężenie dwóch lub więcej właściwości, budując czujniki i sensory. I tak, jeśli np. pod wpływem wysokiego ciśnienia zmienia się struktura szkieletu i jednocześnie otoczenie chemiczne metalu będącego węzłem, może następować zmiana koloru sieci. Jeśli węzeł posiada wolne miejsca koordynacji, obecność nowego liganda (którym może być sorbowany gaz lub jon z roztworu) również może zmieniać właściwości spektralne lub magnetyczne danej sieci. Jeśli sieć posiada tendencję do sorpcji metali ciężkich (w przypadku wolnych centrów zasadowych) oraz toksycznych anionów (jak np. fluorki czy cyjanki), to poszukuje się dla niej zastosowań w uzdatnianiu wody [33]. Jeśli natomiast sieć ulega w środowisku wodnym powolnej degradacji do substancji obojętnych lub korzystnych dla organizmu żywego, rozważa się transport leków, uwięzionych w porach sieci typu MOF, co umożliwi ich stopniowe dozowanie wprost do zadanego miejsca [9]. Istnieje też wiele innych przykładów, które wzmacniają przekonanie, że sieci metalo-organiczne znajdują coraz więcej zastosowań w przemyśle, medycynie etc.

2. MECHANOSYNTeza – PRZEKAZYWANIE ENERGII MECHANICZNEJ DO UKŁADU CHEMICZNEGO

W dzisiejszych czasach jednym z istotniejszych wyzwań przed jakimi stoi nauka są zagadnienia koncentrujące się wokół słowa energia. Zwiększająca się jej konsumpcja, wyczerpywanie się złóż naturalnych, upowszechnienie energochłonnych urządzeń, wszelkie przejawy globalizacji skutkują tym, że naukowcy muszą poradzić sobie z wyzwaniami magazynowania energii, efektywnego przekazywania energii, odzysku energii z procesów gdzie jest ona tracona oraz pozyskiwania energii, w szczególności ze źródeł odnawialnych. Każdy chemik, znając 12 zasad zielonej

chemii wie, że także i w jego mikrośrodoisku konieczne jest dbanie o oszczędność energii [34]. Naprzeciw takim wymaganiom stają nowe techniki syntezy, będące tak naprawdę świadomym wykorzystaniem tego, co wymyślone było już wieki, jeśli nie tysiąclecia temu.

2.1. ISTOTA MECHANOCHEMII

Konwencjonalnym podejściem do syntezy chemicznej jest synteza w roztworze. Ponieważ ogromna większość przeprowadzanych w laboratoriach reakcji chemicznych to reakcje syntez wymagające nakładu energetycznego, bardzo często do pokonania bariery aktywacji, mieszanina reakcyjna jest ogrzewana. Takie podejście często powoduje straty, w związku ze sposobami rozchodzenia się ciepła. Nawet tak wydajne układy, jak choćby autoklawy generują wiele strat. Nie dziwi zatem, że środowisko naukowe podejmuje coraz większe starania o zastosowanie nowych, bardziej wydajnych metod przekazywania energii do układu reakcyjnego.

Jedną z technik, jaka eliminuje proces ogrzewania ze ścieżki transportu energii do układu, jest mechanosynteza [35, 36]. Okazuje się, że energia dostarczana do układu złożonego z kilku sproszkowanych ciał stałych w postaci siły mechanicznej może być wystarczająca do stworzenia nowych wiązań, bądź rozerwania istniejących. Najczęściej są to wiązania wodorowe lub inne słabe oddziaływania czy wiązania koordynacyjne, jednak zdarzają się także przypadki wiązań kowalencyjnych [37]. W związku z tym, mechanochemia znajduje zastosowanie zarówno w syntezie kompleksów, syntezie prostych związków nieorganicznych, reorganizacji struktur krystalicznych (przejścia pomiędzy fazami polimorficznymi), reorganizacji struktur warstwowych, ale także w syntezie związków organicznych.

Warto zaznaczyć, że pośród metod syntezy mechanochemia znalazła swoje miejsce dopiero kilkadziesiąt lat temu. Jednocześnie jednak, pierwsze udokumentowane przykłady stosowania siły mechanicznej do wywołania reakcji pochodzą z ok. 4 tysięcy lat p.n.e., kiedy to otrzymywano rtęć poprzez ucieranie cynobru (minerał - siarczek rtęci(II)) w miedzianym młódcie.

2.2. ZALETY I OGRANICZENIA PODEJŚCIA MECHANOSYNTETYCZNEGO

Jedną z bardziej istotnych cech, jakie wyróżniają mechanosyntezę od innych metod syntezy, jest oszczędność energii. Jak wspomniano w poprzednim paragrafie, możliwość ograniczenia zużycia energii, a zwłaszcza wyeliminowania jej strat jest jednym z kluczowych przedsięwzięć szczególnie w przypadku syntez na dużą skalę. Z tego powodu, m.in. firma MOF Technologies™ oferuje na sprzedaż popularne sieci metalo-organiczne otrzymane metodą mechanochemiczną. Inną zaletą, pośrednio związaną z poprzednią jest skrócenie, często w sposób drastyczny czasu trwania reakcji. Sterowanie reakcją jest możliwe dzięki doborowi parametrów, takich jak

materiał wykonania urządzenia do mechanosyntezy, wielkość kul, częstotliwość obrotów (w przypadku młyna planetarnego) czy częstotliwość drgań (w przypadku młyna wibracyjnego). Dodatkowo, możliwe staje się monitorowanie stanów pośrednich zachodzącej reakcji. Nierzadko metodami mechanochemicznymi otrzymuje się produkty niedostępne dla innych metod syntezy. Kolejną wyjątkową zaletą jest wydajność syntez mechanochemicznych (które zazwyczaj są bliskie 100%) i możliwość stechiometrycznego kontrolowania produktu.

Należy wspomnieć także o pewnych ograniczeniach mechanosyntezy; próby ich przezwyciężenia są wciąż podejmowane i w niektórych przypadkach udaje się je wyeliminować. Jednym z ograniczeń jest niecałkowity kontakt ciał stałych wewnątrz fazy stałej i niemożliwość zajścia reakcji – problem ten znalazł bardzo szybko rozwiązanie, które zostanie opisane w następnym rozdziale. Bardzo istotnym ograniczeniem metod mechanochemicznych jest niemożliwość prostego określenia struktury metodami dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach (ang. *Single-Crystal X-Ray Diffraction*, SCXRD). Dla prostych lub znanych już substancji wystarczającym jest rozwiązanie struktury z dyfraktogramu proszkowego (ang. *Powder X-Ray Diffraction*, PXRD) lub porównanie takiego dyfraktogramu z danymi z baz krystalograficznych, jeśli jest to znana substancja. Jednak w przypadku skomplikowanych substancji organicznych, związków koordynacyjnych a w szczególności polimerów koordynacyjnych bardzo często rozwiązanie struktury z danych PXRD jest niezwykle trudne. Problem ten dla niektórych substancji można ominąć stosując rekrystalizację, jednak w przypadku sieci metalo-organicznych bardzo rzadko metoda ta jest skuteczna. Z tego powodu często mechanosyntezę dla sieci typu MOF stosuje się jako przegląd możliwości i reaktywności danych prekursorów, a w przypadku konieczności poznania struktury podejmuje się próby syntezy monokryształów w roztworze.

Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione zalety oraz ograniczenia podejmuje się próby zastosowania mechanosyntezy w wielu dziedzinach chemii. Szczególnym zastosowaniem, którego bardziej szczegółowy opis znaleźć można w trzecim rozdziale tej pracy, jest mechanosynteza sieci metalo-organicznych. Próby podejmowane w tej dziedzinie umożliwiły odkrycie rozwiązań wielu problemów syntetycznych oraz poznanie szczegółowych mechanizmów rządzących mechanochemią w ciele stałym.

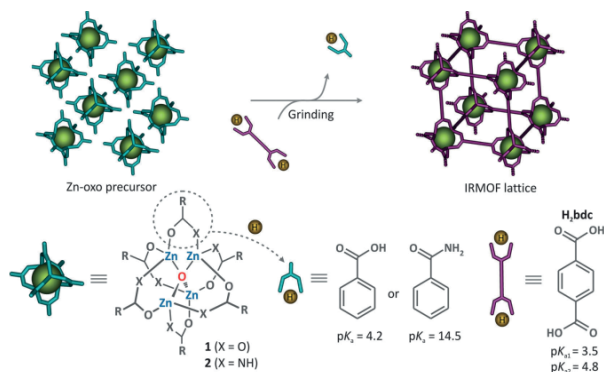
3. MECHANOSYNTENZA SIECI MOF

W tym rozdziale znajduje się część wspólna poprzednich dwóch rozdziałów – prezentacja osiągnięć mechanochemii w syntezie sieci metalo-organicznych; dodatkowo przedstawione zostaną także ważniejsze dokonania, podsumowane zostaną zalety i ograniczenia, wprowadzone zostaną podstawowe pojęcia oraz wyjaśnione zostaną metody badań i monitorowania reakcji mechanochemicznych.

3.1. IDEA SYNTEZY SIECI MOF Z WYKORZYSTANIEM SIŁY MECHANICZNEJ

Biorąc pod uwagę, że chemia sieci MOF jest bardzo młodą nauką, także i wykorzystanie w niej siły mechanicznej jako źródła energii do wytworzenia wiązań koordynacyjnych jest względnie nową ideą. Pierwszy przypadek, w którym pokazano możliwość takiej syntezy podaje James i współpracownicy [38]. Od tego czasu naukowcy zdążyli jednak zetknąć się z wieloma problemami, ale także znaleźć dla nich pewne rozwiązania.

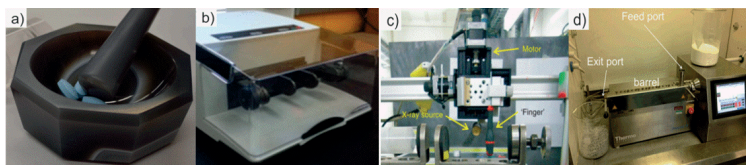
U podstawy syntezy każdego związku koordynacyjnego leży reakcja kwasu i zasady (w ujęciu Lewisa). Rozpoczynając zatem od tych bloków budulcowych, przedstawiony zostanie ich udział w mechanosyntezie. Pierwszym elementem jest centrum kwasowe, czyli wspomniany już wielokrotnie węzeł sieci. W przypadku gdy jest nim prosty kation metalu, w metodach syntezy wykorzystujących reakcje w roztworze stosuje się rozpuszczalną w danym rozpuszczalniku sól tego metalu. Ze względu na to obostrzenie, zastosowanie znajdują zazwyczaj azotany(V) i chlorki, rzadziej chlorany(VII), octany i siarczany(VI). W przypadku podejścia mechanochemicznego sytuacja jest zgoła odmienna. Syntetykowi bardziej zależy na wyeliminowaniu substancji korozyjnych, szkodliwych dla środowiska, takich które pozostawią produkt uboczny. Nie przeszkadza natomiast nierozpuszczalność soli, gdyż reakcja jest prowadzona w ciele stałym. Dodatkowo korzystne jest, gdy nie powstają żadne produkty uboczne lub są one albo cząsteczkami gośćmi w danej sieci albo podczas mechanosyntezy odparowują z układu reakcyjnego. Wymagania te spełniają węglany oraz tlenki, rzadziej octany i wodorotlenki. Jeśli natomiast węzeł stanowi większy klaster, istnieje możliwość syntezy z preorientowanego związku koordynacyjnego, poprzez prostą mechanochemiczną wymianę ligandów. Bardzo klarowny przykład takiej syntezy dla MOF-5 zaprezentował Lewiński i współpracownicy (Rys. 9) [23]. W przypadku ligandów zazwyczaj podejście mechanochemiczne nie wymaga ani nie preferuje innych form ligandów, niż te które są używane w innych metodach. Jeśli chodzi o cząsteczki gości, to w przypadku gdy są nimi cząsteczki wody, może ona powstawać w wyniku reakcji kwasowo – zasadowej (np. $n\text{MO} + n\text{H}_2\text{A} \rightarrow \{\text{MA}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$), lub być sorbowana z otoczenia, jeśli nie jest ono pozbawione wilgoci). W przypadku gdy inna cząsteczka musi być obecna w porach syntezowanej sieci, zazwyczaj stosuje się ją w postaci niewielkiego dodatku cieczy jako wariant LAG, o którym traktuje kolejny paragraf.



Rysunek 9. Schemat mechanochemii MOF-5 z preorientowanego klastra. Rysunek zaczerpnięto z Chem. Commun., 2015, 51, 4032, za zgodą The Royal Society of Chemistry

Figure 9. Scheme illustrating mechanochemical synthesis of MOF-5 from a pre-oriented cluster. Reprinted from Chem. Commun., 2015, 51, 4032 by permission of The Royal Society of Chemistry

Pierwszym i często kojarzonym z mechanochemią narzędziem jest mójdzierz (Rys. 10a). Umożliwia on proste przeprowadzenie reakcji chemicznej czy też przemiany fizycznej tylko za pomocą siły dostarczanej przez ręce osoby wykonującej doświadczenie. Niewątpliwą zaletą tego narzędzia odkryto przede wszystkim w życiu codziennym – stąd szerokie zastosowanie mójdzierzy porcelanowych na przykład w kuchni. W laboratoriach, oprócz porcelanowych, stosowane są też mójdzierze metalowe oraz agatowe. Naukowcy jednak częściej niż do przeprowadzenia reakcji chemicznej używają mójdzierza do rozdrobnienia jakiejś substancji, np. celem zwiększenia jego zewnętrznej powierzchni, otrzymania mikro- i nanocząstek czy przygotowania próbki ciała stałego do pomiaru PXRD. Kiedy już używa się mójdzierza w ujęciu mechanochemicznym, często spotkać się można z wieloma ograniczeniami tej metody. Pierwszym z nich są trudności z długim czasem ucierania, który jest wymagany dla niektórych reakcji. Udało się to jednak obejść, poprzez stosowanie mójdzierzy automatycznych. Innymi problemami są brak stałości i równomierności przykładanej siły, niemożliwość przeskalowania syntezy, a także częsty brak kontroli nad wpływem otoczenia (zwłaszcza powietrza, które w laboratoriach zawierać może różne substancje). Z tego powodu, proces mielenia/ucierania został usprawniony przez wprowadzenie różnego rodzaju młynów. Jednym z nich jest młyn rotacyjny, innym planetarny lub wibracyjny (Rys. 10b). Każdy z nich różni się sposobem wprawiania w ruch kulek, które znajdują się wewnątrz naczynia reakcyjnego. Wielkość i ilość tych kulek, materiał wykonania, gęstość, procent wypełnienia przestrzeni naczynia przez ciało stałe oraz przez kulki, czas ucierania/mielenia, częstotliwość oscylacji czy obrotów, mogą wpływać na stopień przereagowania czy nawet rodzaj produktu. Innym typem urządzenia dotychczas nieczęsto stosowanym w mechanochemii jest wytłaczarka dwuślimakowa (Rys. 10d). Szczególnie dobrze nadaje się ona do syntez o większej skali niż laboratoryjna.



Rysunek 10. Urządzenia stosowane w mechanosyntezie: a – moździerz agatowy, b – młyn wibracyjny, c – młyn sprzężony z rentgenowskim dyfraktometrem proszkowym, d – ekstruder dwuślimakowy. Rysunek zaczerpnięto z *Molecules*, 2017, **22**, 144, na podstawie licencji Creative Commons

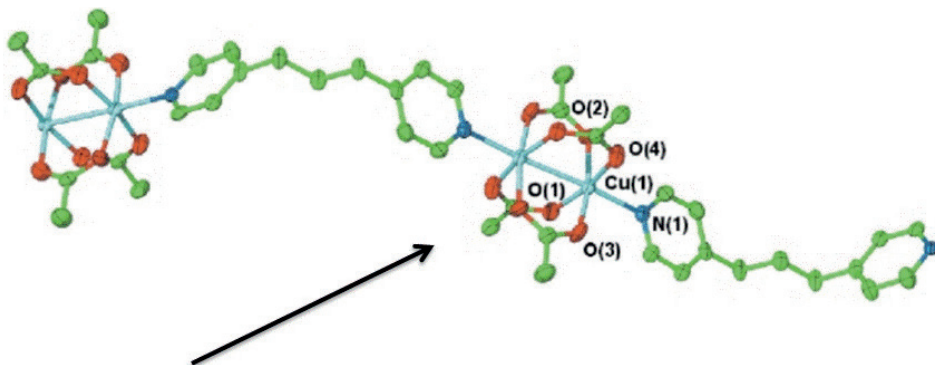
Figure 10. Devices used in mechanosynthesis: a – agate mortar, b – shaker mill, c – mill combined with powder X-ray diffractometer, d – twin screw extruder. Reprinted from *Molecules*, 2017, **22**, 144, under the Creative Commons Attribution License

Bardzo dobitnym przykładem zalet mechanosyntezy są udane próby syntez związków, których nie otrzymano na innej drodze. O takich przykładach, również w kontekście całej klasy polimerów koordynacyjnych traktuje praca Frišćića i współpracowników [31, 39]. W kolejnym paragrafie przedstawione zostaną trzy zasadnicze warianty syntezy mechanochemicznej w ciele stałym oraz wpływ dodatku niewielkiej ilości rozpuszczalnika i/lub niewielkiego dodatku prostej soli nieorganicznej na przebieg syntezy.

3.2. WARIANTY MECHANOSYNTAZY: NG, LAG, ILAG

Jedną z istotnych zalet, jaka wynika z zastąpienia syntezy w roztworze podejściem mechanochemicznym jest eliminacja udziału rozpuszczalnika [40]. Współczesna ekologia naciska na wprowadzanie metod będących bardziej przyjazne dla środowiska naturalnego; z tego powodu m.in. dla DMF, podejrzewanego o teratogenność, poszukuje się zamienników. Jedną z odpowiedzi na takie wymagania jest mechanosynteza bez udziału dodatku cieczy, tzw. *Neat Grinding* (NG). NG jest pierwszym stosowanym podejściem mechanosyntetycznym; w wielu przypadkach powoduje ono całkowitą konwersję substratów do produktów, eliminując jednocześnie całkowicie zastosowanie rozpuszczalników. Pierwsza synteza polimeru koordynacyjnego opartego na takim podejściu została opisana w 2001 roku przez Bourne'a i współpracowników [41]. Ucieranie bromku cynku z pirazyną (pyz) skutkuje otrzymaniem jednowymiarowego polimeru $\{ZnBr_2(py)_2\}_n$. Inna interesująca synteza opisana w 2002 roku przez Steeda i współpracowników [42] opiera się na modyfikacji istniejącego związku koordynacyjnego. Uwodniony octan miedzi(II) tworzy jednostkę koordynacyjną zbudowaną z dwóch jonów Cu^{2+} i czterech reszt octanowych, tworząc układ typu *paddlewheel*. Aksjalnie dokoordynowane są dwie cząsteczki wody, które poprzez ucieranie z liniowym, *N,N*-donorowym ligandem (w tym przypadku był to 1,3-(4-pirydylo)propan, dpp) tworzy jednowymiarowy polimer (Rys. 11). Jest to jedna z pionierskich prac, która obrazuje jak otrzymać interesujący polimer z preorientowanego motywu, jakim jest wyróżniona jednostka typu *paddlewheel*. Już na tym przykładzie zauważyć można, że nie zawsze ucieranie

bez udziału rozpuszczalnika faktycznie zachodzi bez udziału cieczy. W przykładzie powyżej, w wyniku reakcji uwalniane są cząsteczki wody. Innymi sposobami, w jakie woda może znaleźć się w środowisku reakcji jest synteza z wykorzystaniem uwodnionych prekursorów, synteza z udziałem kwasu i zasady w ujęciu Bröndsteda w czasie której również powstają cząsteczki wody, a także po prostu ucieranie w atmosferze powietrza zawierającego wilgoć. Wszystkie te obserwacje prowadzą do wniosku, że bardzo niewielki dodatek cieczy może znacząco wpłynąć na mechanosyntezę.



Rysunek 11. Fragment struktury polimeru koordynacyjnego zawierającego jednostkę typu *paddlewheel* (wskazany strzałką) tetraoctanu dimiedzi(II). Rysunek zaczerpnięto z Chem. Commun., 2002, 0, 1602, za zgodą The Royal Society of Chemistry

Figure 11. Part of the structure of a coordination polymer containing *paddlewheel* dicopper(II) tetraacetate unit (indicated by an arrow). Reprinted from Chem. Commun., 2002, 0, 1602 by permission of The Royal Society of Chemistry

Mechanosyntezę prowadzoną z bardzo niewielkim dodatkiem cieczy zwykło nazywać się jako ucieranie wspomagane cieczą – LAG (ang. *Liquid-Assisted Grinding*). Cząsteczki dodanej niewielkiej ilości cieczy, oprócz przyspieszenia mechanosyntezy, dodatkowo mogą pełnić rolę gości w porach sieci. Nierzadko także, pełnią one kluczową rolę przy samoorganizacji sieci. Niestety, dotychczas nie zdefiniowano w całości mechanizmu działania wariantu LAG, jedynie można się domyślać na jakie czynniki wpływać może dodatek cieczy. Po pierwsze, może zwiększać on powierzchniową mobilność reagentów; poza tym przy większej ilości cieczy spowodować może częściowe rozpuszczenie lub utworzenie eutektyków [43, 44]. Dla wariantu LAG utworzono parametr η , który opisuje ilość dodatku cieczy. Jest on zdefiniowany jako stosunek objętości cieczy w μL do sumy mas ciał stałych (w miligramach) biorących udział w reakcji. Friščić i współpracownicy [45] zaproponowali podział głównych czynników mających wpływ na reakcję mechanochemiczną, ze względu na parametr η . $0 \mu\text{L}/\text{mg}$ odpowiada wariantowi NG. Dla przedziału $0\text{--}2 \mu\text{L}/\text{mg}$ stwierdzono, że niska rozpuszczalność reagentów nie ma wpływu na mechanizm i najbardziej odpowiada taki dodatek cieczy wariantowi LAG. W przedziale od 2 do $12 \mu\text{L}/\text{mg}$ największy wpływ na wydajność mechanosyntezy ma rozpuszczalność

w danej cieczy. Dla większych wartości reaktywność układu kontrolowana jest przez termodynamiczną rozpuszczalność substratów i produktów. W wielu istniejących pracach można spotkać się z przykładami, gdy dodatek cieczy przyspiesza drastycznie czas potrzebny do pełnej konwersji [46] a nawet powoduje powstanie sieci, które bez udziału cieczy nie powstają [47]. W innych przypadkach wykazano, że istnieją sieci tworzące się tylko przy dodatku konkretnej cieczy [48].

Trzecią odmianą mechanosyntezy opisywaną w literaturze jest wariant ILAG (ang. *Ion- and Liquid-Assisted Grinding*), który polega na dodatku niewielkiej ilości prostej soli nieorganicznej wraz z niewielką ilością cieczy. Idea ta wynika z obserwacji, iż do syntezy niektórych sieci metalo-organicznych konieczne są niektóre aniony lub kationy, mogące pełnić rolę np. tzw. templatów. Metoda ta jest szczególnie użyteczna dla prekursorów metali takich jak tlenki i węglany – potrafi drastycznie zwiększyć szybkość zachodzenia reakcji. Typowymi dodatkami są siarczan(VI) lub azotan(V) amonu ale spotyka się także inne sole. Oprócz wsparcia w syntezie, przyspieszenia reakcji i wielu innych zalet metody ILAG, dodatek soli nieorganicznej może wywoływać też zmiany w już istniejących sieciach. Przykład takiego zachowania zaprezentował Matoga i współpracownicy; poprzez ucieranie z tiocyjanianem amonu obojętnej sieci opartej na jonach manganu(II) i łącznikach izonikotynianowych powstaje naładowana sieć, zdolna do przewodnictwa protonowego [25].

Jak więc można zauważyć, podane powyżej modyfikacje pozwalają wyeliminować niektóre wady mechanosyntezy. W rzeczywistości, barierą jakiej nie będzie się dało bezpośrednio obejść, jest brak możliwości otrzymania monokryształów, jednak jak już wspomniano wcześniej, coraz popularniejsze stają się inne techniki badawcze, umożliwiające bądź monitorowanie mechanosyntezy, bądź analizowanie jej produktów.

3.3. METODY BADAŃ *EX SITU* ORAZ *IN SITU*

W czasach współczesnych rozwinęło się wiele technik umożliwiających badanie struktury i właściwości sproszkowanych ciał stałych. Z punktu widzenia mechanizmu mechanosyntezy, istotnym jest możliwość monitorowania produktów syntezy w czasie jej trwania. Pozwala to ograniczyć jej czas, w przypadku gdy pełna konwersja zachodzi wcześniej, poznać produkty przejściowe w celu lepszego zrozumienia mechanizmu, a także poznać nowe substancje, powstające w czasie ucierania, znikające po pewnym czasie [49].

Najprostszym sposobem jest dokonywanie pomiaru *ex situ*, poprzez przerywanie syntezy, pobieranie próbek do pomiaru i kontynuowanie syntezy. W ten sposób można badać obecne fazy krystaliczne za pomocą PXRD, zanikanie lub powstawanie pewnych ugrupowań poprzez spektroskopię w podczerwieni lub ramanowską, analizować powierzchnię właściwą próbki poprzez pomiar izotermy adsorpcji próbki, analizować otoczenie konkretnego pierwiastka poprzez pomiar magnetycznego rezonansu jądrowego w ciele stałym (ssNMR). Podejście to jest oczywiście mniej

dokładne, ze względu na przerywanie procesu mechanosyntezy, możliwość zanieczyszczenia układu, zmiany jego warunków, możliwości zmian w czasie przenoszenia próbek do aparatów pomiarowych. Z tego powodu, coraz częściej konstruuje się układy sprzęgające aparaturę do syntezy z wybraną aparaturą pomiarową, dokonując analizy *in situ*. Takie rozwiązania wciąż są niezwykle kosztowne, pomimo to można spotkać już młyny lub ekstrudery sprzężone z dyfraktometrem PXRD lub spektrometrem ramanowskim [31, 49].

UWAGI KOŃCOWE

W niniejszej pracy przedstawione zostały podstawowe zagadnienia dotyczące sieci metalo-organicznych, ich geneza, historia, metody i optymalizacje syntez oraz poszukiwanie zastosowań na bazie istniejących właściwości. Przedstawiono istotę mechanochemii, zobrazowano przemiany zachodzące pod wpływem siły mechanicznej, zaprezentowano ideę zastosowania mechanosyntezy do projektowania i tworzenia sieci MOF. Wymieniono także kluczowe zalety mechanosyntezy w stosunku do konwencjonalnych metod syntezy oraz ukazano podstawowe sposoby pokonywania ograniczeń mechanochemii.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K.D. Karlin, *Progress In Inorganic Chemistry*, Wiley Blackwell, 2014.
- [2] R. Xu, Y. Xu, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry: Second Edition*, Elsevier Inc., 2017.
- [3] J.C. Taylor, *Advances In Chemistry Research*, Nova Science Publishers, Inc., 2018.
- [4] R.B. Stuart, N.R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M.P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715.
- [5] O.L. Ortiz, L.D. Ramírez, *Coordination polymers and metal organic frameworks: Properties, types and applications*, Nova Science Publishers, Inc., 2012.
- [6] X. Pei, Y. Chen, S. Li, S. Zhang, X. Feng, J. Zhou, B. Wang, *Chin. J. Chem.*, 2016, **34** (2), 157.
- [7] P. Kumar, A. Pournara, K.-H. Kim, V. Bansal, S. Rapti, M.J. Manos, *Prog. Mater. Sci.*, 2017, **86**, 25.
- [8] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F.X. Llabres I Xamena, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 361.
- [9] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P.K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R.E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1232.
- [10] L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J.T. Hupp, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1105.
- [11] P. Ramaswamy, N.E. Wong, G.K.H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5913.
- [12] A.J. Howarth, A.W. Peters, N.A. Vermeulen, T.C. Wang, J.T. Hupp, O.K. Farha, *Chem. Mater.*, 2017, **29** (1), 26.
- [13] S. Rashidi, J.A. Esfahani, N. Karimi, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2018, **91**, 229.
- [14] L. Ding, A.O. Yazaydin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **182**, 185.
- [15] Y. Kinoshita, I. Matsubara, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1959, **7**, 741.
- [16] O.M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117** (41), 10401.
- [17] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402** (6759), 276.
- [18] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128** (4), 1304.

- [19] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130** (42), 13850.
- [20] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 695.
- [21] T.D. Bennett, A.K. Cheetham, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 1555.
- [22] K. Roztocki, D. Jędrzejowski, M. Hodorowicz, I. Senkovska, S. Kaskel, D. Matoga, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 488.
- [23] D. Prochowicz, K. Sokołowski, I. Justyniak, A. Kornowicz, D. Fairen-Jimenez, T. Frišćić, Lewiński, *J. Chem. Commun.*, 2015, **51**, 4032.
- [24] D.J. Lun, G.I.N. Waterhouse, S.G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5806.
- [25] D. Matoga, M. Oszejca, M. Molenda, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 7637.
- [26] Y. Xu, N.A. Vermeulen, Y. Liu, J.T. Hupp, O.K. Farha, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **27**, 4345.
- [27] J. Evans, C.J. Sumby, C.J. Doonan, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5933.
- [28] Y. Zhao, J. Liu, M. Horn, N. Motta, M. Hu, Y. Li, *Sci. Chin. Mat.*, 2018, **61** (2), 159.
- [29] J. Klinowski, F.A. Almeida Paz, P. Silva, J. Rocha, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 321.
- [30] G. Cravotto, E.C. Gaudino, P. Cintas, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7521.
- [31] C. Mottillo, T. Frišćić, *Molecules*, 2017, **22**, 144.
- [32] H. Kim, S. Das, M.G. Kim, D.N. Dybtsev, Y. Kim, K. Kim, *Inorg. Chem.*, 2011, **50** (8), 3691.
- [33] Q. Gao, J. Xu, X.-H. Bu, *Coord. Chem. Rev.*, (2018) (w druku), DOI: 10.1016/j.ccr.2018.03.015.
- [34] W. Wardencki, J. Curyło, J. Namieśnik, *Pol. J. Environ. Stud.*, 2005, **14** (4), 389.
- [35] S.L. James, C.J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Frišćić, F. Grepioni, K.D.M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. Guy Orpen, I.P. Parkin, W.C. Shearouse, J.W. Steed, D.C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 413.
- [36] L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7649.
- [37] J.G. Hernández, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 17157.
- [38] A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S.L. James, *CrystEngComm*, 2006, **8**, 211.
- [39] V. Štrukil, L. Fábíán, D.G. Reid, M.J. Duer, G.J. Jackson, M. Eckert-Maksić, T. Frišćić, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 9191.
- [40] V. Štrukil, M.D. Igrc, M. Eckert-Maksić, T. Frišćić, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 8464.
- [41] S.A. Bourne, M. Kilkenny, L.R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, 1176.
- [42] W.J. Blecher, C.A. Longstaff, M.R. Neckenig, J.W. Steed, *Chem. Commun.*, 2002, 1602.
- [43] A.A.L. Michalchuk, I.A. Tumanov, W.V. Boldyreva, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 6403.
- [44] K. Užarević, V. Štrukil, C. Mottillo, P.A. Julien, A. Puškarić, T. Frišćić, I. Halasz, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 2342.
- [45] T. Frišćić, S.L. Childs, S.A.A Rivizi, W. Jones, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 418.
- [46] G.A. Bowmaker, N. Chaichit, C. Pakawatchai, B.W. Skelton, A.H. White, *Dalton Trans.*, 2008, 2926.
- [47] C.J. Adams, H.M. Colquhoun, P.C. Crawford, M. Lusi, A.G. Orpen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1124.
- [48] D. Braga, M. Cruz, A. Johansson, M. Polito, K. Rubini, F. Grepioni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 142.
- [49] L. Batzdorf, F. Fisher, M. Wilke, K.J. Wenzel, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54** (6), 1799.