

**ZASTOSOWANIE POLIKARBOKSYLANOWYCH  
ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH  
W TWORZENIU SIECI  
METALOORGANICZNYCH TYPU MOF**

**APPLICATION OF POLYCARBOXYLATE COMPLEXES  
IN THE FORMATION OF METAL-ORGANIC  
FRAMEWORKS**

**Dominika Zych, Joanna Drzeżdżon\*,  
Lech Chmurzyński, Dagmara Jacewicz**

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

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Charakterystyka fizykochemiczna związków metaloorganicznych typu MOF
  - 1.1. Budowa związków chemicznych typu MOF
    - 1.1.1. Charakterystyka fizykochemiczna kationów metali i ligandów tworzących sieci typu MOF
2. Charakterystyka fizykochemiczna polikarboksylianowych związków kompleksowych typu MOF
  - 2.1. Zastosowanie związków typu MOF, złożonych z polikarboksylianowych związków kompleksowych

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---

**Dominika Zych** jest studentką III roku studiów stacjonarnych I stopnia na kierunku Chemia, specjalność analityka i diagnostyka chemiczna na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Swoje pierwsze prace badawcze dotyczące polikarboksyłanowych związków kompleksowych chromu(III), realizuje na Katedrze Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Pracowni Fizykochemii Związków Kompleksowych.



<https://orcid.org/0000-0001-6031-1327>

**Dr Joanna Drzeżdżon** jest pracownikiem Katedry Chemii Ogólnej i Nieorganicznej 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 fizykochemicznych polikarboksyłanowych związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych oraz zastosowania związków kompleksowych chromu(III) oraz wanadu(IV) jako katalizatorów polimeryzacji olefin. Jest współautorką 37 publikacji naukowych w czasopismach z listy filadelfijskiej, 2 zgłoszeń patentowych, 17 rozdziałów w książkach oraz 69 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



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

**Dr hab. Dagmara Elżbieta Jacewicz, prof. 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 92 prace naukowe, z czego 77 to publikacje wydane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Jest współautorką ponad 100 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



<https://orcid.org/0000-0002-6266-5193>

**Prof. dr hab. inż. Lech Chmurzyński** ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej uzyskując tytuł zawodowy magistra inżyniera chemika (1978). Stopień doktora nauk chemicznych otrzymał na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (1986), a doktora habilitowanego nauk chemicznych na Wydziale Chemii UG (1994). W roku 2001 uzyskał tytuł profesora nauk chemicznych. Od 1978 roku związany jest z Wydziałem Matematyki, Fizyki i Chemii, a później (1992) Chemii UG. Od roku 2003 pracuje na stanowisku profesora zwyczajnego, pełniąc funkcję kierownika Katedry Chemii Ogólnej i Nieorganicznej (od 2006). Jego zainteresowania badawcze skupiają się na problematyce chemii środowisk niewodnych, oddziaływań kwasowo-zasadowych, chemii związków kompleksowych oraz chemii bionieorganicznej – w tym biosensorów molekularnych i ich zastosowań do oznaczania reaktywnych form azotu oraz tlenu w materiale biologicznym. Opublikował około 300 oryginalnych i przeglądowych prac naukowych. Jest współautorem ponad 300 prezentacji konferencyjnych, w tym wykładów na zaproszenie. Wypromował 12 doktorów, a z Jego inspiracji cztery osoby habilitowały się.



<https://orcid.org/0000-0003-2707-0255>

## ABSTRACT

The first research on Coordination Polymers began at the beginning of the 20th century. Wider understanding of their structure has enabled the development of crystallography. Since then compounds, which belong to this group, have been the subject of broad-spectrum scientific research. A particular class of these compounds, known relatively recently, are Metal–Organic Frameworks (MOF). The MOF structure is based on negatively charged organic linkers, e.g. polycarboxylic anions connected to various metal cations or metal clusters. MOFs are mainly built up from metal cations: transition, alkaline earth, main groups of the periodic table, as well as rare earth metals. Moreover, organic ligands used in the construction of MOF materials should contain electron donors. A characteristic bond, that allows the formation of hybrids, through the interactions of nodes and bridges is the coordination bond. It allows to synthesize a three-dimensional framework structure. Modern synthesis leads to the generation of porous materials with a very large surface area of pores and unique properties.

Considering their synthesis, crystalline structures and physicochemical properties of MOF, as well as broad MOFs applications including gas storage, separation, catalysts, luminescence, magnetism and others, it is reasonable to state that MOFs can be used in many areas, not only in science, but also in environmental protection and in industry, for example, energy industry, chemical and biochemical industry.

Keywords: Metal–Organic Frameworks (MOF), three-dimensional framework structure, physicochemical properties of MOF, applications MOFs

Słowa kluczowe: związki metaloorganiczne typu MOF, trójwymiarowa struktura, fizykochemiczne właściwości związków typu MOF, zastosowanie związków typu MOF

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

BBC	– benzen podstawiony sześcioma grupami karboksy-bifenylowymi
BDC	– anion kwasu tereftalowego, kwasu 1,4-benzenodikarboksyłowego
BET	– metoda Brunauera-Emmetta-Tellera
BioMOF-1, $Zn_8(ad)_4(BPDC)_6$	– związek typu MOF składający się z kationów cynku, adeniny i jonów kwasu p-bifenylodikarboksyłowego (ang. <i>zinc adenine 4,4'-biphenyldicarboxylic</i> )
BPDC	– anion kwasu p-bifenylodikarboksyłowego, kwasu 4,4'-bifenylodikarboksyłowego
BTB	– anion kwasu 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)-benzenowego
BTC	– anion kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksyłowego
BTE	– anion kwasu 4,4',4''-benzeno-1,3,5-triylotris(etyn-2,1-dylo)tribenzoosowego
CPs	– polimery koordynacyjne (ang. <i>Coordination Polymers</i> )
CPO	– polimer koordynacyjny z Oslo (ang. <i>Coordination Polymer of Oslo</i> )
CPO-27( $Mg^{2+}$ ), $Mg_2(DHTP)$	– związek typu MOF składający się z kationów magnezu i jonu kwasu 2,5-dihydroksytereftalowego (ang. <i>magnesium 2,5-dihydroxoterephthalate</i> )
DHTP, DOBDC	– anion kwasu 2,5-dihydroksytereftalowego
DMF	– N,N-dimetyloformamid
HKUST	– Uniwersytet Nauki i Technologii w Hong-Kongu (ang. <i>Hong-Kong University of Science and Technology</i> )
HKUST-1, $Cu_3(BTC)_2$	– związek typu MOF składający się z kationów miedzi(II) i jonów kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksyłowego (ang. <i>copper benzene-1,3,5-tricarboxylate</i> )
$H_4TCPP-H_2$	– 4,4',4'',4'''- (kwas porfiryno-5,10,15,20-tetrayl)tetrakisbenzoosowy
IRMOF	– izoretikularny związek metaloorganiczny typu MOF (ang. <i>IsoReticular Metal-Organic Framework</i> )
IRMOF-1 [ $Zn_4O(BDC)_3$ ]	– związek typu MOF składający się z klastra cynku oraz jonów kwasu 1,4-benzenodikarboksyłowego
IRMOF-16 $Zn_4O(TPDC)_3$	– związek typu MOF składający się z klastra cynku oraz jonów kwasu p-trifenyl-4,4'-dikarboksyłowego
LD <sub>50</sub>	– jest to średnia dawka, która powoduje śmierć 50% zwierząt użytych do doświadczenia po jednorazowym podaniu substancji.
MCM-41	– mezoporowata krzemionka
MIL	– materiały z Instytutu Lavoisiera (ang. <i>Materials from Institut Lavoisier</i> )

MIL-100 ( $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ ), $\text{Fe}_3\text{OF}(\text{BTC})_2, \text{Cr}_3\text{OF}(\text{BTC})_2$	– związki typu MOF składające się z kationów chromu(III) lub żelaza(III) i jonów kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego, anionów $\text{O}^{2-}$ i $\text{F}^-$
MIL-101 ( $\text{Cr}^{3+}$ ), $\text{Cr}_3\text{OF}(\text{BDC})_2$	– związki typu MOF składające się z kationów chromu(III), jonów kwasu tereftalowego i anionów $\text{O}^{2-}$ i $\text{F}^-$
MIL-53 ( $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ ), $\text{Cr}(\text{OH})(\text{BDC}), \text{Fe}(\text{OH})(\text{BDC})$	– związki typu MOF składające się z kationów chromu(III) lub żelaza(III), jonów kwasu tereftalowego i grupy hydroksylowej
MOF	– związki metaloorganiczne typu MOF (ang. <i>Metal-Organic Framework</i> )
MOF-2, $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$	– związek typu MOF składający się z kationów cynku, jonów kwasu tereftalowego, N,N-dimetyloformamidu oraz wody
MOF-5 (IRMOF-1), $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$	– związek typu MOF składający się z klastra cynku oraz jonów kwasu tereftalowego
MOF-74, $\text{Co}_2(\text{DOBDC})$	– związek typu MOF składający się z kationów kobaltu (II) i jonów kwasu 2,5-dihydroksytereftalowego
MOF-101	– związek typu MOF składający się z kationów miedzi(II) i jonów kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego, wody oraz dimetyloformamidu
MOF-177, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2$	– związek typu MOF składający się z klastra cynku oraz jonów kwasu 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowego
MOF-200, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BBC})_2$	– związek typu MOF składający się z klastra cynku oraz jonu kwasu BBC
MOF-210, $(\text{Zn}_4\text{O})_3(\text{BTE})_4(\text{BPDC})_3$	– związek typu MOF składający się z klastrów cynku oraz jonów kwasu 4,4',4''-benzeno-1,3,5-triylotris(etyn-2,1-diylo)tribenzoosowego i kwasu p-bifenylodikarboksylowego
MOF-525, $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{TCCP}-\text{H}_2)_3$	– związek typu MOF składający się z klastrów cyrkonu, anionów tetra(karboksyfenylo)porfiryny oraz grup hydroksylowych
MOF-545, $\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_8(\text{TCCP}-\text{H}_2)_2$	– związek typu MOF składający się z klastrów cyrkonu, anionów tetra(karboksyfenylo) porfiryny oraz wody
MOP	– wielościan metaloorganiczny (ang. <i>Metal-Organic Polyhedra</i> )
nanoMOF	– nanocząsteczki związków metaloorganicznych typu MOF
TCCP	– tetra(karboksyfenylo) porfiryna (ang. <i>tetracarboxyphenylporphyrin</i> )
TGA	– analiza termogravimetryczna
TPDC	– anion kwasu p-trifenyl-4,4'-dikarboksylowego (ang. <i>p-terphenyl-4,4'-dicarboxylate</i> )
UiO	– Uniwersytet w Oslo (ang. <i>University of Oslo</i> )

- UiO-66,  $Zr_6O_6(BDC)_6$  – związek typu MOF składający się z klastrów cyrkonu i jonów kwasu tereftalowego
- UiO-67,  $Zr_6O_6(BPDC)_6$  – związek typu MOF składający się z klastrów cyrkonu i jonów kwasu p-bifenyldikarboksylowego
- UiO-68,  $Zr_6O_6(TPDC)_6$  – związek typu MOF składający się z klastrów cyrkonu i jonów kwasu p-trifenylo-4,4'-dikarboksylowego

## WPROWADZENIE

Klasyfikując szeroką grupę nieorganiczno-organiczných materiałów porowatých można wyróżnić polimery koordynacyjne CPs (ang. Coordination Polymers), w tym związki metaloorganiczne typu MOF (ang. Metal Organic Framework). Pierwsze badania nad polimerami koordynacyjnymi sięgają początków XX wieku, aczkolwiek szersze poznanie ich struktury umożliwił rozwój krystalografii. W konsekwencji przyczyniło się to do wprowadzenia w 1964 roku przez J.C. Bailara pojęcia „polimeru koordynacyjnego”. Od tego czasu związki należące do tej grupy są obiektem badań naukowych o szerokim spektrum. Szczególną klasę tych związków, poznaną stosunkowo niedawno, stanowią związki metaloorganiczne typu MOF [1,2].

Syntezy prowadzone przez O. M. Yaghi’ego doprowadziły do otrzymania materiału MOF-2 [Zn(BDC)(DMF)(H<sub>2</sub>O)]. Odkrycie w 1995 roku związku MOF-2 o dwuwymiarowej strukturze zapoczątkowało wciąż rozwijające się zainteresowanie naukowców tego typu strukturą. Jej sieć krystaliczną charakteryzują dwa główne elementy, tj. organiczne ligandy tzw. linkery oraz kationy metali. Jony metali usytuowane w centrum koordynacji stanowią swego rodzaju węzły, których łączenie jest możliwe dzięki organicznym ligandom, pełniącym rolę mostków [2,3]. Yaghi wykorzystał do syntezy MOF-2 między innymi pochodne kwasów polikarboksylowych, np. BDC - anion kwasu tereftalowego będący przedstawicielem ligandów anionowych. Charakterystycznym wiązaniem, umożliwiającym tworzenie sieci poprzez oddziaływanie węzłów i mostków, jest wiązanie koordynacyjne. Sieć taka zapewnia trójwymiarową strukturę związków typu MOF. Przykładem jest MOF-5 [Zn<sub>4</sub>O(BDC)<sub>3</sub>], zsyntetyzowany kilka lat po przełomowym odkryciu MOF-2.

Współczesna synteza prowadzi do generowania porowatých materiałów o bardzo dużej powierzchni wewnętrznej. Dokonuje się tego poprzez selektywne dobranie warunków reakcji i prekursorów molekularnych niezbędnych do jej zajścia. Umożliwia to otrzymanie termodynamicznie uprzywilejowanej struktury związku. Modyfikacje w obszarze syntezy lub po jej zakończeniu, wpływające na budowę i właściwości fizykochemiczne, dają szansę na pozyskanie związków dostosowanych do potencjalnych zastosowań. Biorąc pod uwagę syntezę MOF, ich struktury krystaliczne i właściwości fizykochemiczne, a także szerokie zastosowania obejmujące magazynowanie gazu, separację, katalizatory, luminescencję, magnetyzm i inne, zasadne jest stwierdzenie, że związki typu MOF mogą być wykorzystane w wielu obszarach, nie tylko w nauce, ale też w ochronie środowiska oraz w przemyśle np. energetycznym, chemicznym czy biomedycznym [1-5].

# 1. CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA ZWIĄZKÓW METALOORGANICZNYCH TYPU MOF

## 1.1. BUDOWA ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH TYPU MOF

Struktury metaloorganiczne (MOF) składające się z organicznych ligandów i jonów metali lub klastrów metali syntezowane są w różnorodnych formułach, z wykorzystaniem szerokiej gamy substratów. Prowadzi to do otrzymania struktur o specyficznej geometrii i odpowiadającym jej właściwościach fizykochemicznych. Wśród tysięcy związków otrzymanych do tej pory, większość zbudowana jest z dwuwartościowych i trójwartościowych kationów metali, oddziałujących z ligandami organicznymi o charakterze neutralnym lub anionowym. Oprócz wiązań koordynacyjnych tworzących się między „węzłami” i „mostkami”, sieci klastrów są wspierane przez silne wiązania kowalencyjne, słabe oddziaływania Van der Waalsa lub wiązania wodorowe występujące w organicznych składnikach. Podstawowe cechy danego materiału MOF to: liczba miejsc wiążących, dostępnych w klastrach metali i ligandzie, względna orientacja miejsc wiązania, a co się z tym wiąże, sposoby koordynacji jonów metali i ligandów uwzględniające rozmieszczenie kątowe tych struktur [4-7]. Różna liczba koordynacyjna wybranego metalu lub jego kationu i natura organicznych linkerów pozwala na zsyntezowanie dużej różnorodności trójwymiarowych struktur. Znanym w literaturze przykładem zawierającym w wierzchołkach wielościanu  $Zn_4O$ , które są połączone linkerami anionu tereftalowego jest  $[Zn_4O(X-BDC)_3]$ . MOF-5 (gdzie  $X = H$ ) został zsyntetyzowany w oparciu o osiem różnych grup funkcyjnych wbudowanych w BDC zamiast atomów wodoru. Połączenia między linkerami wykazują tę samą naturę chemiczną, jednak posiadają różne funkcje ze względu na dołączone ligandy tj.:  $X = NH_2, Br, Cl, NO_2$  i  $CH_3$ .

W porównaniu z nieorganicznymi, porowatymi materiałami np. węglem aktywnym, materiały MOF mają bardziej porowatą strukturę, jednolitą, przestrzenną dyspersję elementów wpływającą na wielkość porów, hybrydowy organiczno-nieorganiczny charakter oraz wielofunkcyjność, co umożliwia im osiągnięcie lepszych wyników w porównaniu z innymi substancjami wykorzystującymi materiały porowate. Właściwości MOF, takie jak porowatość, adsorpcja fazy gazowej i płynnej oraz aktywność katalityczna i optyczna zależą nie tylko od ligandów i kationów metali, ale także od ich stężenia i organizacji przestrzennej w kryształach MOF. Na przykład wykazano, że mieszane materiały łącznikowe MOF-5 mają ulepszone pojemności magazynowania wodoru w porównaniu do pojedynczych struktur ligandów. Dobrze zbadana struktura jest bardzo ważna w bezpośrednim i dokładnym określeniu powiązanych zależności pomiędzy strukturą, a właściwościami fizykochemicznymi, będących istotnym elementem optymalizacji materiałów. Proces optymalizacyjny umożliwia taki dobór



materiałów, by ich właściwości jak najlepiej pasowały do potencjalnego zastosowania, spełniały wymagane kryterium przy uwzględnianiu ograniczeń dotyczących ich syntezy czy trwałości związku w określonych warunkach [3,4].

### 1.1.1. Charakterystyka fizykochemiczna kationów metali i ligandów tworzących sieci typu MOF

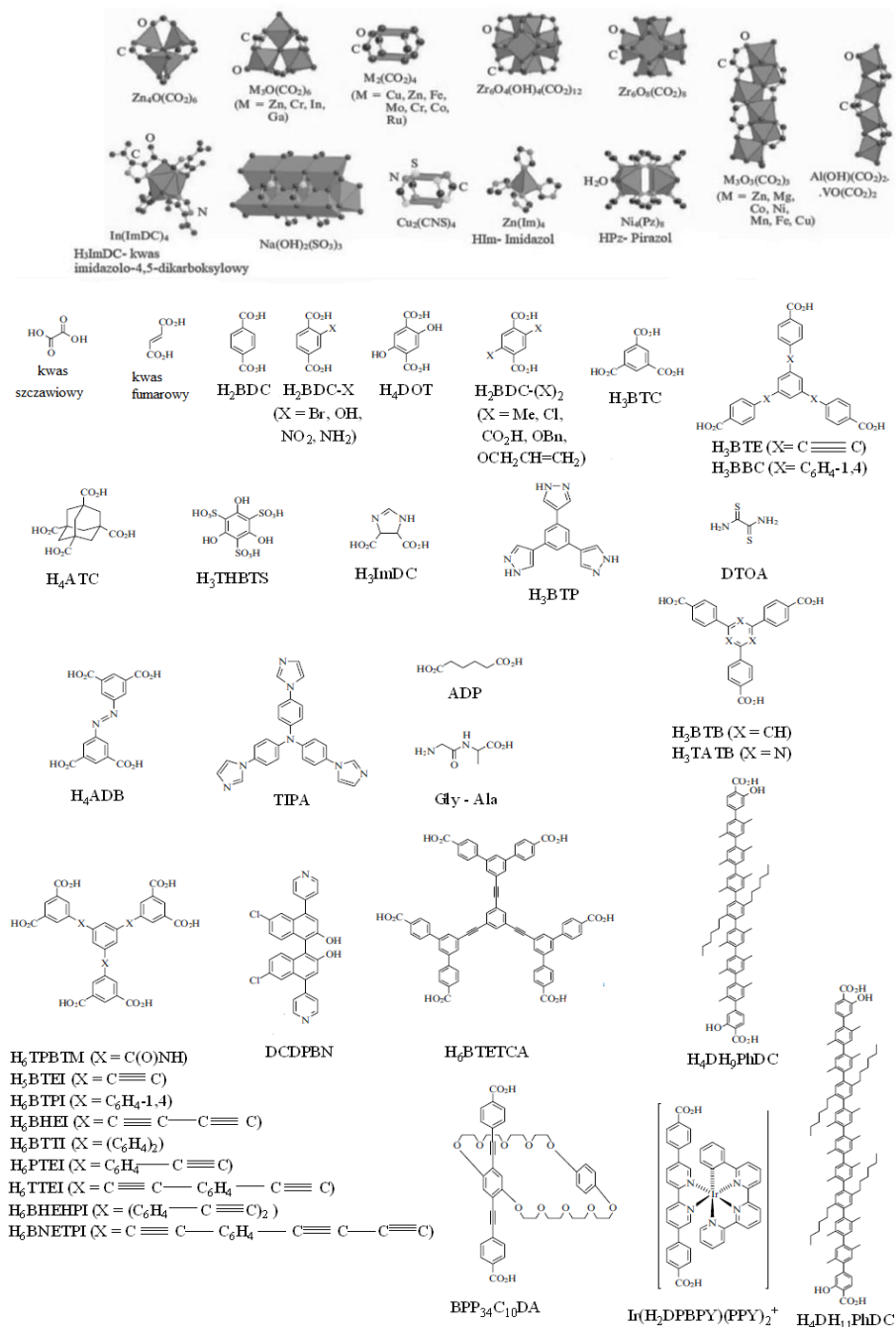
Większość opisywanych w literaturze związków metaloorganicznych typu MOF, przedstawia struktury wykorzystujące w swojej budowie kationy metali przejściowych, głównie  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $V^{3+}$ . Jednak, z roku na rok, naukowcy dostarczają kolejnych wyników badań pozwalających zauważyć, że jony metali, wykorzystywane do syntezy związków typu MOF, dobierane są z uwzględnieniem właściwości fizykochemicznych kationów tj. ładunku, rozmiaru, elektroujemności, reaktywności z danym rozpuszczalnikiem i organicznym ligandem [2,3]. Brane są również pod uwagę liczby koordynacyjne możliwe do przyjęcia w sieci krystalicznej. Oprócz metali dwuwartościowych, do których zaliczają się berylownce ( $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) oraz trzywartościowych ( $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ), coraz częściej występują MOF-y zbudowane z metali o wyższej wartościowości (+IV, +V) takich jak :  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $V^{5+}$ . Klastry metali tworzone są dzięki wiązaniu jonów metali w większe jednostki przy pomocy ligandów wielokleszczowych, np. grupy karboksylowej. Możliwość przyjmowania różnych liczb koordynacyjnych przez wybrany metal pozwala na syntezy związków o dużej różnorodności struktur [8-13].

Organiczne łączniki są sfunkcjonalizowanymi związkami, zawierającymi atomy O, N, P, S (karboksylany, fosfoniany, sulfoniany, cyjanki, aminy, imidazole) umożliwiającymi chelatowanie kationów metali [3]. Są one donorami elektronów, zaś rolę akceptorów pełnią klastry metali (Rys.1). Jeden z pierwszych, zsyntetyzowanych związków o strukturze typu MOF (MOF-5) zbudowany z cząsteczek  $Zn_4O$  o budowie tetraedrycznej, tworzy z sześcioma karboksylanowymi atomami węgla klaster  $Zn_4O(CO_2)_6$  o strukturze oktaedrycznej. Klastry cynku zostały połączone łącznikami kwasu dikarboksylowego, kwasu tereftalowego, dając sześcienną strukturę. Podczas jego syntezy badano wpływ dodatkowych substancji na tworzenie się struktury typu MOF. Badania wykazały, że reakcję  $H_2BDC$  z azotanem(V) cynku(II) przyspiesza dodatek trietyloaminy, która powoduje wzrost wartości pH, wpływając korzystnie na deprotonację kwasów [14].

Wraz z rozwojem medycyny i nauk pokrewnych, pojawiają się liczne badania nad odkrywaniem związków mających potencjalne zastosowanie w leczeniu chorób. Zarówno stosowany metal, jak i organiczny ligand, powinny charakteryzować się małą toksycznością i dużą biogodnością. Zgodność

biologiczną można zdefiniować, jako zdolność otrzymanego materiału do prawidłowego wykonywania swojej funkcji tj. transportu substancji leczniczych bez negatywnego wpływu na otaczające tkanki i zmianę homeostazy. Analizowane są cechy zarówno nieorganicznych, jak i biologicznych jednostek, np. właściwości powierzchni, hydrofobowość, adsorpcja/desorpcja białka, fagocytoza, a także interakcje pomiędzy nimi zachodzące. Dzięki właściwie zsyntetyzowanemu związkowi typu MOF, można bez negatywnych skutków terapii, wynikających z ingerencji danego produktu w strukturę ludzkiego ciała, dokonać transportu substancji leczniczej do miejsca jej przeznaczenia [15]. Właściwości terapeutyczne substancji związanych w materiale metaloorganicznym typu MOF, mogą mieć zastosowanie w diagnostyce i leczeniu chorób, których terapia wymaga miejscowego działania leku tj.: chorobach nowotworowych, wirusowych, czy bakteryjnych.

Metalami, stosowanymi do syntezy nośników substancji leczniczych są: Ca, Mg, Zn, Fe, Ti, Zr, Cu i Mn których toksyczność oszacowano na podstawie doustnej dawki śmiertelnej ( $LD_{50}$ ), w zakresie od kilku  $\mu\text{g}/\text{kg}$  do kilkunastu  $\text{g}/\text{kg}$  (Tab 1.). W tabeli 1 zawarto zestawienie doustnej dawki śmiertelnej  $LD_{50}$  (badania prowadzone na szczurach) i codziennego zapotrzebowania dla ludzi. Pod uwagę brano następujące sole metali: octan cyrkonu(IV), dwutlenku tytanu(IV), siarczan miedzi(II), chlorek manganu(II), chlorek żelaza(II), chlorek cynku(II), chlorek magnezu i chlorek wapnia. Zbadane zostały również organiczne linkery egzo/endogenne, w tym pochodzenia naturalnego, dla których określono dane toksykologiczne. Wśród nich były ligandy polikarboksyłanowe, które nie wykazują wysokiej toksyczności w warunkach fizjologicznych, np. przy doustnym podaniu szczurom 1,13  $\text{g}/\text{kg}$  kwasu 1,4-benzenodikarboksyłowego, 5,5  $\text{g}/\text{kg}$  kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksyłowego, 8,4  $\text{g}/\text{kg}$  kwasu 2,6-naftalenodikarboksyłowego. Przykładami ligandów endogennych, czyli takich, które organizm jest w stanie sam wytworzyć są aminokwasy, np. kwas asparaginowy lub kwasy, np. cytrynowy, fumarowy, będące substratami przemian metabolicznych organizmu. Związkami o zastosowaniach biomedycznych są : CPO-27 ( $\text{Mg}^{2+}$ ) (Coordination Polymer from Oslo), MIL-100 (Fe) (Material from Institut Lavoisier), BioMOF-1. Wykazują one duże rozmiary porów od 4 do 29 Å i powierzchnie właściwą w zakresie od 1200 do 2200  $\text{m}^2/\text{g}$ , a dodatkowo niektóre z nich pełnią funkcję kwasu Lewisa. Dzięki temu molekuly NO, CO,  $\text{H}_2\text{S}$ , substancje aktywne w lekach mogą być silniej wiązane wewnątrz wytworzonych porów związków metaloorganicznych typu MOF [16].



Rysunek 1. Przykładowe nieorganiczne klastry metali i organiczne łączniki, z uwzględnieniem możliwości funkcjonalizacji liganda, w niektórych przypadkach [14,17]

Figure 1. Examples of inorganic metal clusters and organic linkers, including the possibility of ligands functionalization in some cases [14,17]

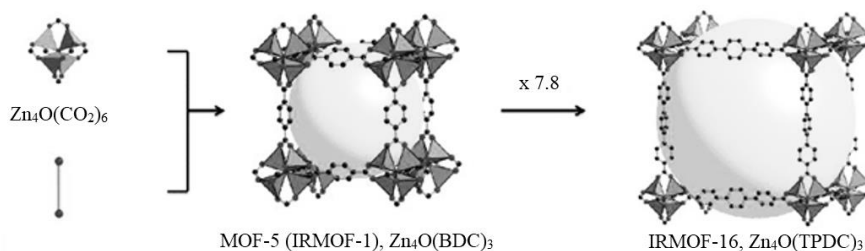
Tabela 1. Toksyczność metali stosowanych do syntezy nośników substancji leczniczych [16]  
 Table 1. Toxicity of metals used for the synthesis of drug carrier [16]

<i>Metal</i>	<i>LD<sub>50</sub> (g/kg)</i>	<i>Zalecana dzienna dawka (mg)</i>
<i>Zr</i>	4,1	0,05
<i>Ti</i>	25	0,8
<i>Cu</i>	0,025	2
<i>Mn</i>	1,5	5
<i>Fe</i>	0,45	15
<i>Zn</i>	0,35	15
<i>Mg</i>	8,1	350
<i>Ca</i>	1	1000

Podjednostki organiczne można dodatkowo modyfikować przez podstawienie grupami funkcyjnymi tj.: halogenkami, grupą hydroksylową, grupą aminową. Stosowanie sfunkcjonalizowanych łączników umożliwia kontrolowanie zależności „gospodarz-gość”, a także wpływa na elastyczność struktur typu MOF podczas adsorpcji lub uwalniania molekuł. Interakcje „gospodarz-gość”, polegają na usuwaniu lub wymianie molekuł gości z porów gospodarza przy zachowaniu pierwotnej struktury [2].

Wydłużając łańcuch węglowy łącznika, przy zachowaniu takiego samego rozmieszczenia jonów metali, można syntezować materiały o podobnej strukturze i symetrii, ale o różnych rozmiarach porów. Im dłuższy łańcuch węglowy organicznego ligandu, tym większa objętość porów. Termin określający tę zależność to IRMOF (ang. *IsoReticular Metal-Organic Frameworks*), czyli izoretikularne MOF potocznie nazywane „równosieciowymi”. Przykładem zależności IRMOF jest rodzina struktur MOF, oparta na takiej samej topologii, ale odmiennej funkcjonalizacji [1-2]. Badania z wykorzystaniem rentgenografii strukturalnej dowodzą, że jedną z najmniejszych struktur izoretikularnych MOF-5 jest IRMOF-1 [ $Zn_4O(BDC)_3$ ], a jedną z największych IRMOF-16 [ $Zn_4O(TPDC)_3$ ]. Krawędź komórki elementarnej IRMOF-1 jest podwojona, a jej objętość wzrasta prawie ośmiokrotnie, co prowadzi do otrzymania IRMOF-16 (Rys. 2). Wraz ze zwiększeniem rozmiarów komórki, powstaje pusta przestrzeń, która zostaje zajmowana przez dodatkowe cząsteczki, np. rozpuszczalnika. W niektórych przypadkach, aby wypełnić dużą pustą przestrzeń, wzrost sieci wtórnej wydaje się być niezbędny, a zatem zachodzi przenikanie sieci. Nie obserwuje się między dwoma sieciami trwałych wiązań kowalencyjnych. Stopień wzajemnego przenikania, a tym samym porowatość i gęstość tych materiałów, można

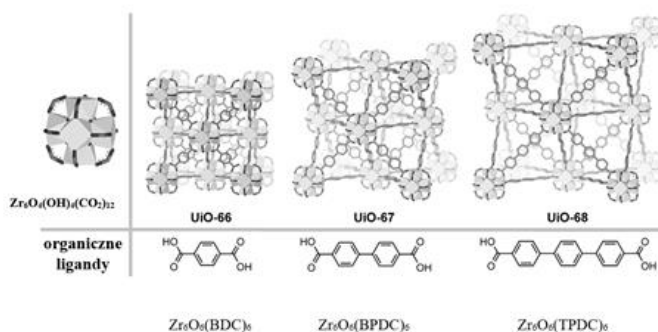
kontrolować przez zmianę stężenia reagentów, temperatury lub kontrolując warunki eksperymentalne [18].



Rysunek 2. Związki IRMOF-1 i IRMOF-16 zbudowane z takich samych kationów metali, o jednakowej topologii, ale różniące się rozmiarami [18]

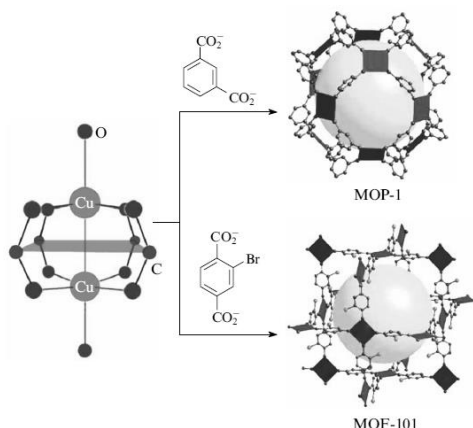
Figure 2. IRMOF-1 and IRMOF-16 compounds composed of the same metal cations with the same topology but different size [18]

W konsekwencji powyższego, związki metaloorganiczne typu MOF charakteryzują się szerokim zakresem typów konstrukcji i wielkości porów, od mikro do domen mezo, z lub bez grup funkcyjnych w ligandach organicznych. Zastąpienie linkera może prowadzić do dwóch sytuacji: symetria struktury zostaje zachowana, gdy stosowany jest inny łącznik i tylko parametry komórki elementarnej ulegają zmianie, z powodu wydłużenia łańcucha węglowego np. przechodząc od UiO-66 [ $Zr_6O_6(BDC)_6$ ] do UiO-68 [ $Zr_6O_6(TPDC)_6$ ] (UiO - University of Oslo) (Rys. 3) lub symetria może się zmienić, ponieważ zachodzą zmiany wzajemnego rozmieszczenia podstawników w ligandzie organicznym (Rys. 4) [11,14].



Rysunek 3. Struktury związków metaloorganicznych UiO-66, UiO-67, UiO-68 [19]

Figure 3. Structures of the metal-organic compounds UiO-66, UiO-67, UiO-68 [19]



Rysunek 4. Geometrie MOP-1 i MOF-101 spowodowane zmianą wzajemnego rozmieszczenia podstawników w ligandzie organicznym [14]

Figure 4. Geometries of MOP-1 and MOF-101 depending on the mutual arrangement of substituents in the linker molecule [14]

## 2. CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA POLIKARBOKSYLANOWYCH ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH TYPU MOF

Struktury metaloorganiczne typu MOF, uwzględniające w swojej budowie polikarboksyłanowe związki kompleksowe stanowią szczególnie interesujący obszar badań ze względu na ich zróżnicowaną topologię mającą odzwierciedlenie w szerokiej gamie praktycznych zastosowań. Łączniki polikarboksyłanowe są najczęściej stosowane do tworzenia otwartych struktur typu MOF opartych na kationach metali o wartościowości wyższej niż 2. Związki o takiej strukturze charakteryzują następujące cechy: powtarzalność syntezy w oparciu o właściwości adsorpcyjne, wysoka stabilność termiczna i chemiczna wynikająca z trwałych połączeń polikarboksyłanów z jednostkami zawierającymi jon metalu, a także tworzenie krystalicznych struktur o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej wraz z obszernymi, wolnymi przestrzeniami wewnętrznymi (porami). Wyniki badań pokazują, że wartości pól powierzchni syntetyzowanych związków mają wartości od 1000 m<sup>2</sup>/g do 10 000 m<sup>2</sup>/g, a objętość porów może sięgać powyżej połowy całkowitej objętości powstałej struktury. Specyficzna powierzchnia właściwa tych związków określana jest zazwyczaj metodą BET (Brunauera-Emmetta-Tellera), która jest rozwinięciem teorii Langmuira dla adsorpcji polimolekularnej (wielowarstwowej). Metoda polega na pomiarze eksperymentalnej zależności adsorpcji od ciśnienia w stałej temperaturze, z której określa się całkowitą

powierzchnię adsorbentu. W celu bardziej szczegółowej analizy rozkładu wielkości porów z izoterm adsorpcji stosowane są dodatkowe modele obliczeniowe.

W 2004 r. zespół Yaghie'go otrzymał strukturę typu MOF charakteryzującą się najwyższym polem powierzchni wśród dotychczas syntetyzowanych związków tej grupy MOF-177 [Zn<sub>4</sub>O(BTB)<sub>2</sub>] (powierzchnia BET = 3780 m<sup>2</sup>/g, porowatość = 83%, objętość porów = 1,89 cm<sup>3</sup>/g). Wpływ tlenu i wody na stabilność strukturalną MOF-177 bada się za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i analizy termogravimetrycznej. Próbkę MOF-177 poddaje się działaniu powietrza o wilgotności względnej 16% i temperaturze 25 °C przez 5 tygodni. Zmiany strukturalne MOF-177 monitoruje się przy pomocy wyników z przeprowadzonych badań, określających właściwości krystalograficzne komórek tworzących strukturę. Struktura krystaliczna MOF-177 stopniowo zmienia się z sześciokątnej na ortogonalną, a następnie na jednoskośną (Tab.2). Wyniki przedstawione w Tabeli 2 wykazały, że MOF177 jest nie stabilny w wilgotnym powietrzu, jego struktury krystaliczne będą stopniowo się pogarszać, jeśli zostanie na nie narażony. Jest to prawdopodobnie spowodowane powolnym utlenianiem się klastrów metalicznych i organicznych linkerów w strukturze MOF-177. Struktura krystaliczna MOF-177 ulega całkowitemu zniszczeniu po zanurzeniu w wodzie, zaś ogrzewanie MOF do określonej temperatury indukuje odparowanie rozpuszczalnika stosowanego w syntezie. W temperaturze 420 ° C MOF-177 zaczyna się rozpadać, całkowicie przekształca się w tlenek cynku(II), czemu towarzyszy rozpad organicznego linkera [20].

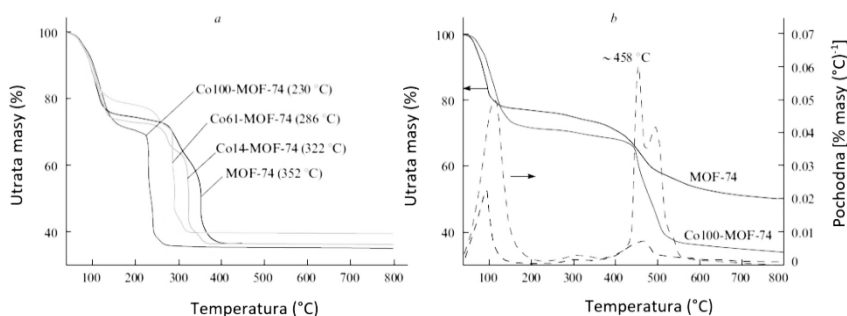
Tabela 2. Zmiany właściwości strukturalnych próbki MOF-177 [20]

Table 2. Changes in the structural properties the sample of MOF-177 [20]

<i>Właściwości krystalograficzne</i>	<i>Świeża próbka</i>	<i>Po 1 tygodniu</i>	<i>Po 2 tygodniach</i>	<i>Po 3 tygodniach</i>	<i>Po 4 tygodniach</i>	<i>Po 5 tygodniach</i>
<i>Układ komórki</i>	Heksagonalna	Ortogonalna	Jednoskośna	Jednoskośna	Jednoskośna	Jednoskośna
<i>Rozmiar komórki(Å)</i>	a = 20,905 b = 20,905 c = 22,718	a = 19,161 b = 23,691 c = 17,527	a = 18,700 b = 17,870 c = 21,540	a = 18,878 b = 15,307 c = 18,947	a = 18,641 b = 16,223 c = 23,724	a = 19,874 b = 13,066 c = 24,785
<i>Kąty komórki</i>	α = 90° β = 90° γ = 120°	α = 90° β = 90° γ = 90°	α = 90° β = 123,3° γ = 90°	α = 90° β = 97,7° γ = 90°	α = 90° β = 138,7° γ = 90°	α = 90° β = 114° γ = 90°
<i>Objętość komórki(Å<sup>3</sup>)</i>	8598,4	7956,5	6025,8	5425,2	4739,1	5879,9

W celu przygotowania materiałów o jeszcze większej powierzchni, z większą liczbą miejsc adsorpcyjnych, konieczne jest zastosowanie dłuższych organicznych linkerów. Rozmiar porów jest określany przez długość łańcucha węglowego lub liczbę pierścieni benzenowych tworzących łańcuch główny ligandu organicznego. Utrzymywanie średnicy porów w zakresie mikroporów przez rozważny dobór organicznych łączników prowadzi do maksymalizacji powierzchni BET struktury. Powierzchnie BET otrzymane z izoterm adsorpcji są podobne do geometrycznych powierzchni, uzyskanych ze struktury krystalicznej związków metaloorganicznych typu MOF. Występowanie różnych podstawników i grup funkcyjnych w linkerze odpowiada za dodatkową selektywność i niepowtarzalność właściwości chemicznych porów. W 2010 r. otrzymano nowe związki MOF-200 [ $Zn_4O(BBC)_2$ ] i MOF-210 [ $(Zn_4O)_3(BTE)_4(BPDC)_3$ ] o większej powierzchni BET w porównaniu z MOF-177. Wytworzono MOF-200 i MOF-210 o powierzchni BET (odpowiednio  $4530 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $6240 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i porowatości (90%, 89%) oraz objętości porów ( $3,59 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $3,60 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) [17,20].

Bezpośrednią metodą badania stabilności termicznej MOF jest analiza termogravimetryczna (TGA), która pozwala zmierzyć zmiany masy analizowanej próbki w funkcji temperatury. Analizator termogravimetryczny często łączony ze spektrometrem mas pozwala na określenie nie tylko temperatury, w której zmienia się masa próbki, ale także związków chemicznych odpowiedzialnych za tę zmianę masy. Zwiększenie zawartości jonu kobaltu w Co100-MOF-74 prowadzi do zmniejszenia jego stabilności termicznej, co można wytłumaczyć utlenianiem kobaltu za pomocą tlenu molekularnego (Rys. 5). W atmosferze azotu stabilność termiczna MOF-74 nie wykazuje zależności od zawartości jonu kobaltu(II) [14].

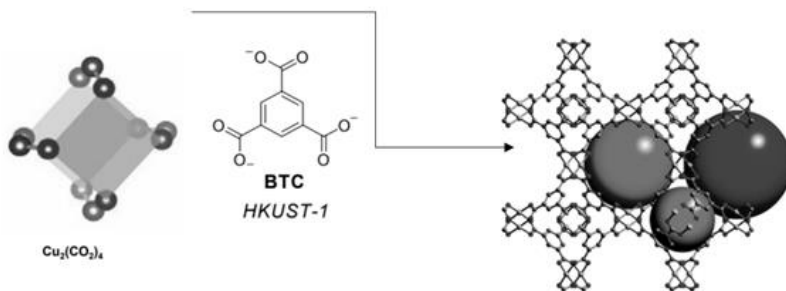


Rysunek 5. Krzywe TGA zsyntezowanego MOF-74 w powietrzu (a) i w atmosferze azotu (b). Temperatury degradacji organicznych ligandów są umieszczone w nawiasach, linie ciągłe przedstawiają ubytek masy [%], a linie przerywane pokazują szybkość utraty masy podczas pomiaru [14]

Figure 5. TGA curves of the synthesized MOF-74 in air (a) and under nitrogen (b). The degradation temperatures of the organic ligands are given in brackets, the solid lines show the loss in mass [%], and the dashed lines show the rate of mass loss during the measurement [14]



Biorąc pod uwagę budowę oraz obecność silnych wiązań chemicznych tworzących struktury typu MOF (np. C-C, C-H, C-O i M-O), związki metaloorganiczne typu MOF wykazują wysoką stabilność termiczną w zakresie od 250 °C do 500 °C. Właściwość tą w temperaturze do 300 °C w obecności gazu obojętnego wykazuje HKUST-1 (Hong-Kong University of Science and Technology)  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$  o powierzchni właściwej równej 1378  $\text{m}^2/\text{g}$ . Jego charakterystyczną budowę, zwaną potocznie *paddle-wheel*, tworzą dimery miedziowe  $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ , łączone linkerami kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylogo (Rys. 6). Również grupa związków z rodziny UiO zawierających Zr(IV), wykazuje termiczną i chemiczną stabilność. Przykładem związku o wysokiej stabilności termicznej i chemicznej jest UiO-66  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$ , którego funkcjonalizacja przy pomocy  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{Br}^-$  nie zmienia stabilności, dodatkowo zwiększając odporność na działanie kwasów i zasad. Zastępując organiczny ligand tetrakarboksylovym (tetrapowym) linkerem ( $\text{H}_4\text{TCPP-H}_2$ ) można otrzymać następujące związki stabilne chemicznie w metanolu, wodzie i warunkach kwasowych przez 12 godzin: MOF-525  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{TCPP-H}_2)_3]$  i MOF-545  $[\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_8(\text{TCPP-H}_2)_2]$  [17,21].



Rysunek 6. Struktura krystaliczna HKUST-1 przedstawiająca trzy różne typy porów, które mają średnicę w przybliżeniu 5 Å (zielony), 11 Å (pomarańczowy) i 13,5 Å (niebieski) [22]

Figure 6. Crystal structure of HKUST-1 showing three different types of pores, which have a diameters of approximately 5 Å (green), 11 Å (orange) and 13,5 Å (blue) [22]

## 2.1. ZASTOSOWANIE ZWIĄZKÓW TYPU MOF ZŁOŻONYCH Z POLIKARBOKSYLANOWYCH ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH

Polikarboksyłanowe związki metaloorganiczne typu MOF ze względu na różnorodność właściwości fizykochemicznych znalazły szereg zastosowań, zaczynając od syntezy w skali laboratoryjnej, aż po wysoce rozwiniętą produkcję przemysłową, np. dostępne na rynku: HKUST-1 (Basolite C300)  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ , MIL-53 (Al) (Basolite A100)  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})]$  [2]. W oparciu o strukturę krystaliczną danego związku wpływającą na charakterystyczne właściwości, można podzielić związki typu MOF pod kątem zastosowań tj.: ze względu na możliwość magazynowania gazów, ich separacja i oczyszczanie; katalizowanie reakcji; przewodnictwo

protonowe (ogniwa paliwowe); luminescencja; biomedycyna i inne.

Nieustanna urbanizacja, połączona z rozwojem miast, przemysłu i chęcią pozyskiwania innowacyjnych rozwiązań dla magazynowania i konwersji energii, przyczyniła się do rozwoju badań dotyczących wykorzystania wodoru i metanu jako zamienników powszechnie stosowanej ropy naftowej. Mając na uwadze zdolność magazynowania gazów przez materiały MOF, naukowcy podjęli próby w kierunku efektywnego adsorbowania wodoru oraz metanu wewnątrz porów związków typu MOF. Wodór zapewnia niezawodną, przyjazną dla środowiska i klimatu energię. Ma on zastosowanie w licznych sektorach energetycznych, np.: transport, przemysł, budownictwo. Jednakże nie otrzymuje się go w czystej postaci, lecz zanieczyszczonej gazami tj.:  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ . Wydzielenie czystego wodoru z mieszaniny gazów, jego separacja i magazynowanie stały się obszarem badań. Każdy z tych procesów wykorzystywał związki metaloorganiczne typu MOF. Pierwsze badanie dotyczące adsorpcji wodoru zostało przeprowadzone na MOF-5 na początku XXI wieku i potwierdzało obiecujące właściwości tej grupy związków. Dowiedziono, że zwiększenie objętości porów i pola powierzchni związków typu MOF wpływa pozytywnie na ilość adsorbowanego gazu. Adsorpcja w temperaturze otoczenia nie daje zadowalających efektów, zatem konieczne jest dobieranie odpowiednich warunków, z uwzględnieniem temperatury i ciśnienia. Aspekt ten utrudnia skonstruowanie aparatury mogącej w skali przemysłowej, przy niskich kosztach, a co najważniejsze w warunkach otoczenia magazynować wodór, gdyż gwałtowne zwiększenie temperatury powoduje drastyczny spadek adsorpcji wodoru. Przykładem związków wykazujących zdolność przechowywania wodoru, o wysokiej powierzchni właściwej jest HUST-1 [ $Cu_3(BTC)_2$ ]. Jego trójwymiarowa sieć zawiera pory o dużym przekroju poprzecznym równym  $9 \times 9 \text{ \AA}^2$ , przez które bez problemu mogą przenikać mniejsze cząsteczki gazów. Mimo, że wykazuje on zwiększone powinowactwo do adsorpcji  $CO_2$ ,  $CH_4$  i  $N_2$  niż  $H_2$ , to selektywność adsorpcji koreluje z oczyszczaniem mieszaniny gazów, z wydzieleniem konkretnego produktu, w tym przypadku wodoru. Wpływ selektywności adsorpcji gazu z mieszaniny na całkowitą selektywność membrany można oszacować za pomocą następującej prostej zależności:

"selektywność membrany = selektywność dyfuzji x selektywność adsorpcji".

W tym przypadku membrana HKUST-1 o doskonałej porowatości, opierająca swoją budowę na klastrach miedzi wykazuje doskonałą selektywność przenikania dla  $H_2$  i wysoką przenikalność wodoru ( $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) (Tab. 3) [15,24].

Tabela 3. Charakterystyka membran MOF do separacji gazu na przykładzie HKUST-1 [24]  
 Table 3. Characteristics of MOF membranes for the gas separation on the example of HKUST-1 [24]

MOF	Wielkość porów (Å)	Substrat	Gaz	Temperatura (°C)	Współczynnik selektywności	Przenikalność wodoru (mol · m <sup>-2</sup> · s <sup>-1</sup> · Pa <sup>-1</sup> )
HKUST-1	9	Miedziana siatka	H <sub>2</sub>	Pokojowa	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (6,8) H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (7) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (5,9)	1,50 · 10 <sup>-6</sup>
HKUST-1	9	Dyski α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	Pokojowa	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (4,6) H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (3,7) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (3)	4,00–6,00 · 10 <sup>-7</sup>
HKUST-1	9	Porowata siatka SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	25–60	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (9,24) H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (8,91) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (11,2)	1,00 · 10 <sup>-6</sup>
HKUST-1	9	Rury α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	Pokojowa	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (13,6) H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (8,66) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (6,19)	4,00 · 10 <sup>-8</sup>
HKUST-1	9	PSF	H <sub>2</sub>	Pokojowa/60	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (7,2)	7,90 · 10 <sup>-8</sup>

Zwiększanie pola powierzchni porów nie zawsze ma skuteczny wpływ na objętość adsorbowanego wodoru. Skuteczność adsorpcji można osiągnąć przez zwiększenie entalpii adsorpcji wodoru ( $Q_{st}$ ) tzn. ustalenie równomiernej entalpii adsorpcji, mając na uwadze, że entalpia adsorpcji gwałtownie spada gdy adsorpcja wzrasta. Związkami o tej charakterystyce jest rodzina CPO-27 o otwartych centrach metalicznych. Po usunięciu rozpuszczalnika z CPO-27, centra koordynacyjnie nienasycone pełnią role kwasów Lewisa. Siła adsorpcji wodoru w nienasyconych centrach metalicznych zależy od użytego kationu metalu Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>. Kationy metali z jonami kwasu 2,5-dihydroksytereftalowego (DHTP) tworzą sieć krystaliczną CPO-27. Początkowy gwałtowny pobór gazu obserwowany w izotermach, który występuje poniżej 5 kPa przy 77 K odpowiada adsorpcji pierwszej cząsteczki wodoru, druga cząsteczka wodoru jest adsorbowana przy ciśnieniu prawie 100 razy większym bez zmiany wartości temperatury [17,25].

Alternatywnym źródłem paliwa o dużej gęstości w porównaniu z wodorem i benzyną jest gaz ziemny. A dokładnie zawarty w nim (95 %) metan, który może być adsorbowany w porach związków metaloorganicznych typu MOF. Podobnie

jak w przypadku adsorpcji wodoru, całkowita zdolność pobierania metanu jest zasadniczo proporcjonalna do objętości porów w MOF. Obliczone całkowite wartości dla MOF-177, MOF-200 i MOF-210 wynoszą odpowiednio 345 mg/g, 446 mg/g, 476 mg/g, dla ciśnienia i temperatury wynoszących 298 K i 80 barów. Ilość metanu przechowywana w naczyniu napełnionym jednym z MOF-177, MOF-200, MOF-210 jest co najmniej dwukrotnie większa niż ilość, którą można przechowywać w pustym naczyniu w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem do 80 barów. Powstające krystaliczne związki o strukturze typu MOF charakteryzujące się wysoką przewodnością protonów są obiecujące dla ulepszania ogniw paliwowych. Istnieją dwa rodzaje przewodnictwa protonowego MOF: w warunkach niskiej temperatury poniżej 100 °C, w obecności wody i drugi rodzaj w wysokiej temperaturze powyżej 100 °C, w warunkach bezwodnych. Wyżej opisane procesy, zarówno oczyszczanie gazów, ich magazynowanie czy przewodnictwo protonowe, a ponadto „ogromne” powierzchnie wewnętrzne ok. 10 000 m<sup>2</sup>/g oraz możliwość dostosowania wielkości i struktury związków są szeroko badane przez firmę Mercedes-Benz [23]. Przedstawiane przez nich koncepty ekologicznych, przyjaznych człowiekowi i środowisku samochodów, stanowią przyszłościowe rozwiązania wykorzystujące sieci typu MOF w używanych akumulatorach litowo-siarkowych. W porównaniu z obecnie stosowanymi akumulatorami umożliwia to stosunkowo niewielkie, ale bardzo wydajne magazynowanie energii. Twórcy idei wykorzystującej MOF-y w akumulatorach samochodowych zakładają, że do czasu wprowadzenia do produkcji seryjnej, ten typ baterii będzie w stanie osiągnąć gęstości energii do 350 Wh/kg [15,17,18].

Kolejnym, jednym z głównych, a zarazem najbardziej obiecujących zastosowań materiałów metaloorganicznych typu MOF są nauki biomedyczne. Konieczność tworzenia związków „przyjaznych biologicznie” wymaga zwrócenia uwagi na toksyczność i biogodność otrzymywanych struktur. Osiągnięcie danego efektu terapeutycznego wiąże się z określeniem procesu dystrybucji substancji leczniczej w organizmie tj.: zbadanie kumulacji w tkankach i narządach, kinetyki degradacji, czy procesu wydalania z organizmu. Wyniki badań nad toksycznością tej grupy związków opisane w literaturze, rozpoczynają się od określenia poszczególnych substratów używanych w syntezie, tak by ich ingerencja w organizmie nie powodowała negatywnych skutków (rozdział 1.1.1) [26]. Kontrola powierzchni związków jest kluczowym parametrem dyktującym o chemicznych i fizycznych właściwościach cząstek. Wielkości cząstek są czynnikiem ograniczającym dla niektórych sposobów podawania leków np. droga pozajelitowa wymaga stabilnych roztworów, zawiesin nanocząstek MOF (nanoMOF) mniejszych niż 200 nm, aby swobodnie krążyć w najmniejszych żyłach. Możliwości w doborze składu chemicznego pozwalają na otrzymywanie dopuszczalnych toksykologicznie struktur. Wysoka funkcjonalność związków MOF

ma odzwierciedlenie w ich zastosowaniu jako środki obrazujące lub nośniki do dostarczania substancji leczniczych. Ibuprofen, stosowany powszechnie w lekach, wykazuje właściwości przeciwzapalne i przeciwbólowe. Związki typu MOF zostały przebadane pod kątem ich wykorzystania do transportu ibuprofenu w organizmie. Badania nad wykorzystaniem następujących związków: MIL-100 ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) [ $\text{Fe}_3\text{OF}(\text{BTC})_2$ ,  $\text{Cr}_3\text{OF}(\text{BTC})_2$ ], MIL-101 ( $\text{Cr}^{3+}$ ) [ $\text{Cr}_3\text{OF}(\text{BDC})_2$ ] oraz MIL-53 ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) [ $\text{Cr}(\text{OH})(\text{BDC})$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{BDC})$ ] do transportu ibuprofenu prowadzone były w warunkach płynów ustrojowych, w temperaturze 37 °C i pH=7,4. Mimo toksyczności związków chromu(III), badany model leku wykazywał szczególną mezoporowatość (klatki o średnicy 25-34 Å z mikroporami (oknami) o średnicy 5-16 Å), pozwalającą na wnikanie leku. Charakteryzował się dużą objętością porów ok. 2 cm<sup>3</sup>/g przy powierzchni właściwej w zakresie 2100 - 4400 m<sup>2</sup>/g (wartości BET). Ponadto, stabilność w środowisku wodnym pozwalała uniknąć niekontrolowanego uwalniania leku i jego nagłej degradacji. Zawartość substancji czynnej na 1 g nośnika wynosiła dla MIL-100 0,35 g, a dla MIL-101 1,38 g. Wyjątkowo wysokie obciążenia lekiem ok 1,4 g ibuprofenu na gram MIL-101 ( $\text{Cr}^{3+}$ ), odpowiada ~56 cząsteczkom ibuprofenu w każdym mniejszym porze i ~92 cząsteczkom w większym. Wyższa zdolność inkorporacji dla MIL-101 jest prawdopodobnie konsekwencją dużej powierzchni właściwej oraz oddziaływań tworzących się między deportowanymi cząsteczkami ibuprofenu, a kationami metali i organicznymi ligandami. Wpływ na wydajność inkorporacji substancji leczniczej wynika z tego, że cząsteczki ibuprofenu o rozmiarze 10 - 5 Å mają dostęp tylko do większych porów w MIL-100, a małe pory mogą być zajmowane tylko przez cząsteczki o rozmiarach 5 Å. Użyty chrom [ $\text{Cr}_3\text{OF}$ ]<sup>6+</sup> jest dla organizmu człowieka toksyczny, aby rozszerzyć badania z uwzględnieniem mniej toksycznego metalu, w dalszych syntezach wykorzystywano jony żelaza(III) tj. MIL-100 ( $\text{Fe}^{3+}$ ), MIL-53 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) i dla porównania MIL-53 ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Dla MIL-100 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) i MIL-100 ( $\text{Cr}^{3+}$ ) nie obserwujemy charakterystycznych różnic w inkorporacji substancji leczniczej. Powierzchnia właściwa związków  $\text{Fe}_3\text{OF}(\text{BTC})_2$  i  $\text{Cr}_3\text{OF}(\text{BTC})_2$ , ilość substancji pochłanianej i czas uwalniania są takie same, jedynie objętość porów nieznacznie się różni. Dla MIL-53, obserwujemy niższą wydajność inkorporacji ibuprofenu w porównaniu z MIL-100 i MIL-101, co wynika z mniejszej objętości porów (Tab 4.). Dodatkowo czas uwalniania dla MIL-53 wynosi 21 dni, czego przyczyną jest silne „uwięzienie” leku w mniejszych porach oraz specyficzne wiązania wodorowe między grupą karboksylową ibuprofenu, a grupami hydroksylowymi związku typu MOF. Powolne uwalnianie odpowiadało przewidywalnej i niezależnej od stężenia kinetyce zerowego rzędu. Elastyczność MOF-ów jest interesującą właściwością dającą lepszą kontrolę uwalniania leku zarówno przez optymalizację interakcji lek-MOF, jak i dyfuzję leku przez pory. Przy czym rodzaj stosowanego jonu metalu nie ma wpływu na opisywaną

wydajność. Potwierdza to przedstawiona w tabeli zależność dla analogów MIL-100 ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) i MIL-53 ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Biorąc pod uwagę inne materiały porowate np. zeolity, których rozmiar i objętość porów jest stosunkowo mniejsza od opisywanych związków typu MOF, warto zauważyć, że możliwość adsorpcji ibuprofenu jest 9 razy mniejsza w przypadku zeolitów [11,16,21].

Tabela 4. Wielkość i objętość porów związków typu MOF oraz wyniki enkapsulacji / uwalniania ibuprofenu [16]

b - Dostępne pentagonalne mikropory ( $\sim 12 \text{ \AA}$ ) i heksagonalne ( $\sim 16 \text{ \AA}$ ) „okna”. Mniejsze pory są dostępne tylko dla pentagonalnych struktur [16]

c - Dostępne pentagonalne mikropory ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ) i heksagonalne ( $\sim 8,5 \text{ \AA}$ ) „okna”. Mniejsze pory są dostępne tylko dla pentagonalnych struktur [16]

Table 4. Pore size and volume of different porous solids and the results of the encapsulation/release of ibuprofen [16]

b - Accessible by microporous pentagonal ( $\sim 12 \text{ \AA}$ ) and hexagonal ( $\sim 16 \text{ \AA}$ ) windows. Smaller cages are only accessible through pentagonal windows [16]

c - Accessible by microporous pentagonal ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ) and hexagonal ( $\sim 8.5 \text{ \AA}$ ) windows. Smaller cages are only accessible through pentagonal windows [16]

<i>MOF</i>	<i>Wielkość porów</i> ( $\text{\AA}$ )	<i>Objętość porów</i> ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	<i>Powierzchnia BET</i> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	<i>Adsorbowany Ibuprofen</i> ( $\text{g}/\text{g}$ )	<i>Czas uwalniania</i> (dni)
<i>MIL-101(Cr<sup>3+</sup>)</i>	29-34 b	2,0	4500	1,38	6
<i>MIL-100(Cr<sup>3+</sup>)</i>	25-29 c	1,2	2100	0,35	3
<i>MIL-100(Fe<sup>3+</sup>)</i>	25-29 c	1,1	2100	0,35	3
<i>MIL-53(Cr<sup>3+</sup>)</i>	8	0,5	1500	0,22	21
<i>MIL-53(Fe<sup>3+</sup>)</i>	8	0,5		0,21	21
<i>Zeolit(Fau)</i>	11	0,3	630	0,16	7
<i>Mezoporowata krzemionka(MCM-41)</i>	36	1,0	1160	0,34	2

## PODZIĘKOWANIA

Praca wspierana finansowo przez Narodowe Centrum Nauki w ramach dotacji 2015/19/N/ST5/00276.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G. Wyszogrodzka, P. Dorożyński, *Polim. Med.*, 2015, **45**, 81.
- [2] P. Florczak, *Synthesis, characterization and catalytic properties of the MOF materials. Praca doktorska*, 2012, [dostęp on-line 14-20-09-2018]. Dostępny w Internecie: <https://repozytorium.amu.edu.pl/handle/10593/3964>.
- [3] P. Florczak, E. Janiszewska, K. Kędzierska, S. Kowalak, *Wiad. Chem.*, 2011, **65**, 5.
- [4] A. F. Gross, E. Sherman, S. L. Mahoney, J. J. Vajo, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 3771.
- [5] T. R. Cook, Yao-Rong Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 734.
- [6] Z. Yin, Yan-Ling Zhou, Ming-Hua Zeng, M. Kurmooc, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 5258.
- [7] T. Devic, Ch. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6097.
- [8] A. Schoedel, O. M. Yaghi, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, 41.
- [9] D. Banerjee, H. Wang, B. J. Deibert, J. Li, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, 73.
- [10] L.H. Schilling, H. Reinsch, N. Stock, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, 105.
- [11] M. Bosch, S. Yuan, H.C. Zhou, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, 137.
- [12] Ch. Serre, T. Devic, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, 171.
- [13] E. Barea, L. M. Rodríguez – Albelo, J. A. R. Navarro, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, 203.
- [14] V. V. Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, C. Lamberti, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, **85(3)**, 280.
- [15] H. Wang, Qi-Long Zhu, R. Zou, Q. Xu, *Chem. 2017*, **2**, 52.
- [16] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Ferey, R.E. Morris, Ch. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1232.
- [17] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444.
- [18] A. Alshammari, Z. Jiang, K. E. Cordova, 2016, *Metal Organic Frameworks as Emerging Photocatalysts*, [dostęp on-line 20-09-2018], Dostęp w Internecie : <https://www.intechopen.com/books/semiconductor-photocatalysis-materials-mechanisms-and-applications/metal-organic-frameworks-as-emerging-photocatalysts>.
- [19] *Metal-Organic Frameworks (MOFs)*, [dostęp on-line 5-10-2018], Dostępny w Internecie: <https://www.mn.uio.no/kjemi/english/research/groups/catalysis/research/>.
- [20] D. Saha, S. Deng, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 73.
- [21] W. Morris, B. Voloskiy, S. Demir, F. Gandara, P. L. McGrier, H. Furukawa, D. Cascio, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 6443.
- [22] J. A. Mason, M. Veenstra, J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 32.
- [23] The environmentally responsible Mercedes-Benz f125! Is capable of handling any traffic situation with zero-emissions., [dostęp on-line 7-09-2018], Dostępny w Internecie : <http://www.emercedesbenz.com/autos/mercedes-benz/concept-vehicles/mercedes-benz-f125-research-vehicle-technology/>.
- [24] S. Qiu, M. Xue, G. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6116.
- [25] M. H. Rosnes, M. Opitz, M. Frontzek, W. Lohstroh, J. P. Embs, P. A. Georgiev, P. D. C. Dietzela, *J. Mater. Chem. A* 2015, **3(9)**, 4827.
- [26] M. Hoopa, C. F. Waldea, R. Riccò, F. Mushtaq, A. Terzopoulou, X.-Z. Chena, A. J. deMello, C. J. Doonand, P. Falcaroc, B. J. Nelsona, J. Puigmartí-Luis, S. Panéa, *Appl. Mater. Today*, 2018, **11**, 13.