



**IChF**

Instytut Chemii Fizycznej PAN

# ROZPRAWA DOKTORSKA

**Kompleksy metali przejściowych z ligandami karboksylanowymi i karboksamidowymi jako prekursorzy materiałów funkcjonalnych**

---

Jan Nawrocki

# ROZPRAWA DOKTORSKA



**IChF**

mgr inż. Jan Nawrocki

**Kompleksy metali przejściowych z ligandami  
karboksylanowymi i karboksamidowymi jako prekursorzy  
materiałów funkcjonalnych**

Promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

A-21-7  
K-c-132  
K-c-133  
K-g-184

Rozprawa doktorska została przygotowana w ramach  
Międzynarodowych Studiów Doktoranckich  
Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie  
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.561/23**

Warszawa, wrzesień 2022



10000000110621

<http://rcin.org.pl>



B. 561/23

Praca współfinansowana ze środków Programu TEAM

Numer umowy: **POIR.04.04.00-00-20C6/16-00**

(poprzednio TEAM/2016-2/14)

Projekt pt.: „Functional Hybrid Materials and Interfaces 'FUNMAT-FACE'” w Programie TEAM, jest współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego, w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014 – 2020 (PO IR), Oś IV: Zwiększenie potencjału naukowo-badawczego, Działanie 4.4: Zwiększanie potencjału kadrowego sektora B+R.



Rzeczpospolita  
Polska



Fundacja na rzecz  
Nauki Polskiej

Unia Europejska  
Europejski Fundusz  
Rozwoju Regionalnego





*Składam serdeczne podziękowania:*

*Mojemu Promotorowi*

***Panu Profesorowi Januszowi Lewińskiemu***

*za wskazanie ciekawej tematyki badań, nieustanną inspirację i cierpliwość;*

*Mojej Rodzinie*

***Wspaniałym Rodzicom, Siostrze i Irencie***

*za okazane wsparcie, cierpliwość i wyrozumiałość przez ten niełatwy okres,*

*oraz*

***Panu Profesorowi Franciszkowi Krokowi***

*za zaszczepienie we mnie zainteresowania naukami ścisłymi;*

***dr hab. inż. Danielowi Prochowiczowi***

*za wspólne, owocne badania oraz*

*wszechstronną pomoc od samego początku mojej ścieżki naukowej;*

***dr inż. Iwonie Justyniak***

*za nieocenioną pomoc w krystalograficznej części tej pracy;*

***dr Igorowi Czerskiemu***

*za pomoc w wykonaniu badań ICP-OES*

*Wszystkim Kolegom i Koleżankom z zespołu prof. Lewińskiego, w szczególności:*

***mgr inż. Michałowi Terleckiemu***

***dr inż. Arkadiuszowi Kornowiczowi***

***mgr inż. Wojciechowi Marynowskiemu***

***dr inż. Kamilowi Sokołowskiemu***

***dr inż. Michałowi Leszczyńskiemu***

***mgr inż. Annie Cieślak***

***mgr inż. Katarzynie Soltys – Brzostek***

***mgr inż. Marcinowi Saskiemu***

***mgr inż. Joannie Kruszyńskiej***



## **Kompleksy metali przejściowych z ligandami karboksylanowymi i karboksamidowymi jako prekursorzy materiałów funkcjonalnych**

Tematyka prezentowanej rozprawy doktorskiej obejmowała projektowanie molekularnych homo- i heterordzeniowych kompleksów metali oraz ich wykorzystanie jako prekursorów do wytwarzania hybrydowych materiałów nieorganiczno-organicznych typu MOF, w tym opracowanie metody wytwarzania materiału MOF z jednoczesną enkapsulacją bioaktywnych cząsteczek. Integralną częścią pracy było określenie budowy i zbadanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych kompleksów i materiałów.

W pierwszej części rozprawy przeprowadzono badania nad rozszerzeniem metody SMART (ang. SBU-based Mechanochemical Approach for pRecursors Transformation) do otrzymywania materiałów MOF opartych na jednostce budulcowej typu  $Zn_4O(-COO)_6$ , z wykorzystaniem kompleksu oksocynkowego  $Zn_4O(HNOCPH)_6$  jako prekursora. W wyniku otrzymano i scharakteryzowano szereg materiałów MOF opartych na ligandach dikarboksylanowych (IRMOF-3, IRMOF-9/10) oraz trikarboksylanowym (MOF-177). Opisana uniwersalność metody SMART pozwala również sądzić, że ta metoda znajdzie szerokie zastosowanie w konstruowaniu materiałów MOF dla wielu innych układów reakcyjnych złożonych z odpowiednio zaprojektowanych molekularnych prekursorów metalicznych i organicznych łączników.

Drugą część rozprawy poświęcono opracowaniu bezrozpuszczalnikowej mechanochemicznej syntezy materiału HKUST-1 z enkapsulowanym w porach ibuprofenem (IBU@HKUST-1). W tym przypadku prekursor  $[Cu_2(IBU)_4] \cdot 2DMF$  działał zarówno jako wstępnie zaprojektowany węzeł metaliczny materiału MOF, jak i donor cząsteczki leku (ibuprofenu) uwalniającej się w trakcie reakcji. Istotną obserwacją jest, że cząsteczki DMF skoordynowane do centrów metalicznych prekursora pozwoliły przeprowadzić reakcję w ciele stałym z użyciem cieczy wspomagającej, czyli niejako połączyć metodę neat grinding z metodą LAG. Badania otworzyły nowe ścieżki w syntezie materiałów porowatych MOF z enkapsulowanymi w porach substancjami aktywnymi posiadającymi grupy karboksylowe.

Ostatnia, trzecia część opisuje wykorzystanie kontrolowanej hydrolizy karboksylanów etylcynekowych w obecności benzoosanów metali przejściowych



w procesach otrzymywania nowych kompleksów heterometalicznych o złożonych rdzeniach. Otrzymano dwa nowe klastery o wysokim stopniu nuklearności zbudowane z podjednostek typu  $\{M_4(\mu_4-O)\}$ :  $Zn_{5,6}Co_{7,4}(\mu_4-O)_4(O_2CPh)_{18}$  oraz  $Zn_{5,8}Fe_{4,2}(\mu_4-O)_4(\mu_2-Cl)_2(O_2CPh)_{12}(THF)_2$ . Ponadto, otrzymano klastery hydroksylowe  $Zn_{3,6}Co_{2,4}(\mu_3-OH)_2(O_2CPh)_{10}(THF)_4$  oraz dwa proste, homometaliczne benzoesany  $Ni_3(O_2CPh)_6(THF)_4$  i  $Cr_2(O_2CPh)_2(THF)_2$ . Na podstawie niedawnych doniesień literaturowych można przypuszczać, że otrzymane w tej części pracy heterometaliczne kompleksy mogą stanowić użyteczne prekursory w syntezie materiałów typu MOF o rdzeniach nieklasycznych, których do tej pory nie otrzymano używając standardowych metod syntetycznych.

## Transition metal complexes with carboxylate and carboxamidate ligands as precursors for functional materials

The topics of the presented dissertation included the design and synthesis of molecular homo- and hetero metal complexes and their use as precursors for the production of hybrid inorganic-organic MOF-type materials, including the development of a method for producing MOF material with simultaneous encapsulation of bioactive molecules. An integral part of this work was to determine the structure and study the physicochemical properties of the obtained complexes and materials.

In the first part of the dissertation, research was carried out on the extension of the SMART (SBU-based Mechanochemical Approach for pRecursors Transformation) method for the preparation of MOF materials based on the  $Zn_4O(-COO)_6$  building unit, using the  $Zn_4O(HNOCPh)_6$  oxozinc complex as a precursor. As a result, a number of MOF materials based on dicarboxylate (IRMOF-3, IRMOF-9/10) and tricarboxylate (MOF-177) ligands were obtained and characterized. The described versatility of the SMART method also leads us to assume that this method will find wide application in the construction of MOF materials for many other reaction systems composed of appropriately designed molecular metallic precursors and organic linkers.

The second part of the dissertation was devoted to the development of a solvent-free mechanochemical synthesis of HKUST-1 material with ibuprofen encapsulated in the pores (IBU@HKUST-1). In this case, the precursor  $[Cu_2(IBU)_4] \cdot 2DMF$  acted as both the pre-designed metal node of the MOF material and the donor of the drug molecule (ibuprofen) released during the reaction. An important observation is that DMF molecules coordinated to the metal centres of the precursor made it possible to carry out the reaction in a solid state with a supporting liquid, so to speak, combining the neat grinding method with the LAG method. The research has opened new paths in the synthesis of MOF porous materials with active substances having carboxyl groups encapsulated in the pores.

The last part describes the use of controlled hydrolysis of ethylzinc carboxylates in the presence of transition metal benzoates in the preparation of new heterometallic complexes with complex cores. Two new highly nuclear clusters built from  $\{M_4(\mu_4-O)\}$  type subunits were obtained:  $Zn_{5,6}Co_{7,4}(\mu_4-O)_4(O_2CPh)_{18}$  and

$Zn_{5,8}Fe_{4,2}(\mu_4-O)_4(\mu_2-Cl)_2(O_2CPh)_{12}(THF)_2$ . In addition, the hydroxyl cluster  $Zn_{3,6}Co_{2,4}(\mu_3-OH)_2(O_2CPh)_{10}(THF)_4$  and two simple homometallic benzoates  $Ni_3(O_2CPh)_6(THF)_4$  and  $Cr_2(O_2CPh)_2(THF)_2$  were obtained. Based on recent literature reports, it can be speculated that the heterometallic complexes obtained in this part of the work can be useful precursors in the synthesis of MOF-type materials with non-classical cores, which have not been obtained so far using standard synthetic methods.

Stosowane oznaczenia i skróty

Me – grupa metylowa

Et – grupa etylowa

Ph – grupa fenylowa

THF - tetrahydrofuran

DMF - dimetyloformamid

DEF - dietyloformamid

LAG – (ang. Liquid Assisted Grinding) metoda syntezy mechanochemicznej z udziałem cieczy wspomagającej

SBF – (ang. Simulated Body Fluid) roztwór imitujący środowisko osocza

Et<sub>2</sub>Zn – dietylocynk

H<sub>2</sub>BDC – kwas 1,4-benzenodikarboksylowy (tereftalowy)

H<sub>3</sub>BTC – kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy

SBU – (ang. SEcondary Building Unit) drugorzędowa jednostka budulcowa

MOF – (ang. Metal-Organic Framework) sieć koordynacyjna zawierająca w swojej budowie ligandy organiczne i posiadająca potencjalne wolne przestrzenie

IRMOF – (ang. Iso-Reticular MOF)

ZIF – (ang. Zeolitic Imidazolate Framework) podklasa materiałów MOF, o strukturach izomorficznych do zeolitów

SMART – (ang. SBU-based Mechanochemical Approach for pRecursors Transformation) mechanochemiczna metoda syntezy wykorzystująca prekursorzy molekularne

STP – (ang. Standard Temperature and Pressure) warunki standardowe (0 °C, 1 atm)

IR – spektroskopia w podczerwieni

NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

PXRD – proszkowa dyfraktometria rentgenowska

SEM – elektronowa mikroskopia skaningowa

TGA – analiza termograwimetryczna



## Spis treści

1. Wprowadzenie i cel pracy .....	15
2. Przegląd literatury.....	16
2.1 Materiały typu MOF: Budowa, projektowanie i zastosowania.....	16
2.1.1. Materiały typu MOF jako nośniki substancji biologicznie czynnych .....	21
2.1.2. Metody syntezy materiałów typu MOF .....	30
2.1.3. Wykorzystanie molekularnych klastrów metalicznych jako prekursorów do syntezy materiałów MOF .....	36
2.1.4. Heterometaliczne materiały typu MOF .....	44
2.2. Klustery oksocynkowe jako potencjalne jednostki budulcowe materiałów typu MOF .....	51
2.2.1. Struktura i budowa kompleksów oksocynkowych opartych na rdzeniu $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$ .....	52
2.3. Heterometaliczne klustery oksocynkowe.....	56
2.3.1. Synteza i budowa heterometalicznych klastrów z motywem rdzenia typu $[Zn_xM_{(4-x)}O]^{6+}$ .....	57
3. Wyniki własne i dyskusja .....	60
3.1. Mechanochemiczna synteza materiałów typu MOF opartych na SBU typu $Zn_4O(-COO)_6$ .....	61
3.1.1. Badanie mechanochemicznej reakcji $Zn_4O(HNOCPH)_6$ z kwasem 2-aminotereftalowym.....	62
3.1.2. Badanie stabilności termicznej oraz właściwości sorpcyjnych materiału IRMOF-3 otrzymanego metodą neat grinding .....	66
3.1.3. Badanie mechanochemicznej reakcji $Zn_4O(HNOCPH)_6$ z kwasem bifenylo-4,4'-dikarboksylowym.....	68
3.1.4. Badanie stabilności termicznej oraz właściwości sorpcyjnych materiału IRMOF-10 otrzymanego metodą LAG .....	74
3.1.5. Badanie reakcji $Zn_4O(HNOCPH)_6$ z kwasem 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowym .....	77
3.1.6. Badanie stabilności termicznej oraz właściwości sorpcyjnych materiału MOF-177 otrzymanego metodą LAG .....	83
3.2. Opracowanie mechanochemicznej syntezy materiałów typu MOF połączonej z jednoczesną enkapsulacją cząsteczek bioaktywnych.....	87

3.2.1. Synteza prekursora $\text{Cu}_2(\text{IBU})_4$ i transformacja do kompozytu $\text{IBU}@\text{HKUST-1}$ .....	89
3.2.2. Synteza prekursora $[\text{Cu}_2(\text{IBU})_4]\cdot 2\text{DMF}$ i transformacja do kompozytu $\text{IBU}@\text{HKUST-1}$ .....	91
3.3. Synteza, budowa i właściwości klastrów heterometalicznych.....	99
3.3.1. Otrzymywanie klastrów cynkowo-kobaltowych w reakcji hydrolizy $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$ w obecności benzoesu kobaltu (II) i ich charakterystyka .....	100
3.3.2. Otrzymywanie klastru cynkowo-żelazowego w reakcji hydrolizy $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$ w obecności benzoesu żelaza (II) i jego charakterystyka .....	106
3.3.3. Badanie reakcji hydrolizy $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$ w obecności benzoesanów niklu (II) i chromu (II).....	110
4. Podsumowanie wyników własnych.....	114
5. Część eksperymentalna.....	116
Uwagi ogólne .....	116
5.1. Mechanochemiczna synteza materiałów MOF opartych na SBU typu $\text{Zn}_4\text{O}(-\text{COO})_6$ .....	117
5.2. Reakcje otrzymywania prekursorów miedziowych i syntezy kompozytu $\text{IBU}@\text{HKUST-1}$ .....	119
5.3. Reakcje hydrolizy $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$ w obecności benzoesanów metali przejściowych na drugim stopniu utlenienia.....	120
5.4. Metodyka badań rentgenostrukturalnych i dane krystalograficzne .....	122
6. Literatura .....	125

# 1. WPROWADZENIE I CEL PRACY

Odkrywanie nowych materiałów funkcjonalnych jest jednym z największych wyzwań zaawansowanych technologii. W ciągu ostatnich dwóch dekad szczególnym zainteresowaniem cieszą się hybrydowe materiały porowate typu MOF (ang. Metal-Organic Frameworks), zbudowane z nieorganicznych węzłów i organicznych łączników. Materiały te ze względu na swoją otwartą porowatość i modułową budowę posiadają unikalne właściwości, które z doбором wachlarza dostępnych metod syntetycznych można w łatwy sposób modyfikować. Najpopularniejsza strategia projektowania materiałów typu MOF opiera się na doborze i łączeniu odpowiednich drugorzędowych jednostek budulcowych SBU (ang. Secondary Building Unit) i wielofunkcyjnych łączników organicznych (np. kwasów polikarboksylowych). Materiały typu MOF mają potencjalne zastosowania w wielu dziedzinach chemii, tj. katalizie, analityce, sorpcji gazów, separacji czy magazynowaniu cząsteczek. Stosunkowo nową i intensywnie rozwijającą się metodą syntetyczną materiałów MOF jest metoda mechanochemiczna, za pomocą której w bezpośredni i efektywny sposób przeprowadza się reakcję chemiczną z użyciem stałych reagentów bez zastosowania rozpuszczalnika.

Celem niniejszej rozprawy było rozwinięcie wynalezionej w zespole macierzystym strategii SMART (ang. SBU-based Mechanochemical Approach for pRecursors Transformation) i pokazanie jej uniwersalności w konstruowaniu materiałów MOF. W ramach przeprowadzonych prac zbadano mechanochemiczne reakcje prekursora oksocynkowego z kwasami dikarboksylowymi otrzymując w ten sposób szereg materiałów MOF o różnych właściwościach fizykochemicznych.

W kolejnym etapie prac zastosowano metodę SMART do syntezy kompozytowego materiału zawierającego enkapsulowany lek w porach materiału MOF. Pozwoliło to na uzyskanie nowego typu kompozytu lek@MOF, którego synteza przebiega bez użycia rozpuszczalnika i nie wymaga stosowania długotrwałych i uciążliwych procedur oczyszczania materiału MOF przed enkapsulacją leku.

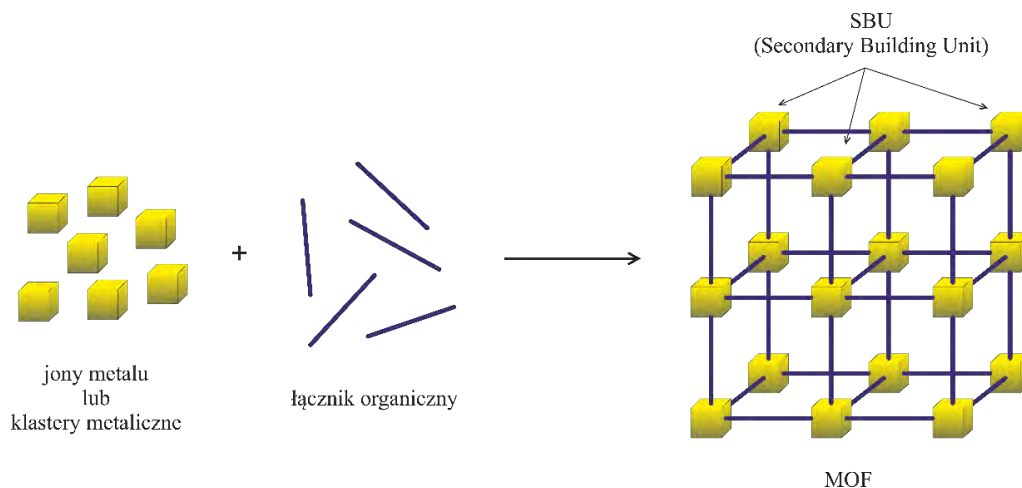
Ponadto podjęto zagadnienie syntezy nowych, heterometalicznych kompleksów benzoesanowych opartych na jonach metali przejściowych, które zgodnie z najnowszymi doniesieniami literaturowymi mogą znaleźć zastosowanie jako prekursorzy w projektowaniu nowych materiałów typu MOF o nieznanach do tej pory topologiach sieci krystalicznych.



## 2. PRZEGLĄD LITERATURY

### 2.1 Materiały typu MOF: Budowa, projektowanie i zastosowania

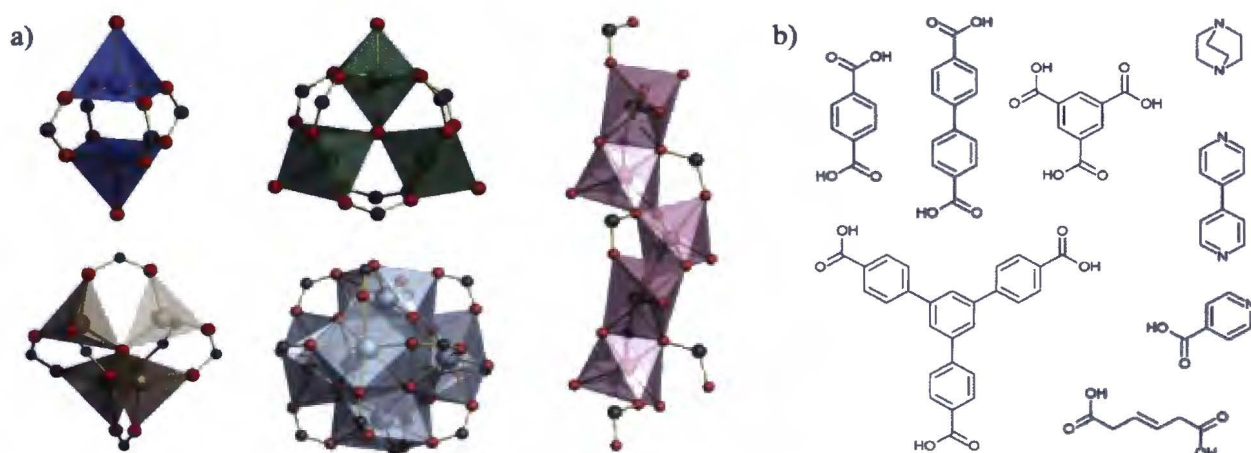
Zgodnie z definicją IUPAC z 2013 roku związek chemiczny określany akronimem MOF (ang. Metal-Organic Framework), to sieć koordynacyjna zawierająca w swojej budowie ligandy organiczne i posiadająca potencjalne wolne przestrzenie.<sup>[1]</sup> Można więc przyjąć, że jest to rodzaj polimeru koordynacyjnego, który charakteryzuje się otwartą porowatością. W budowie tych związków wyróżnia się dwa powtarzające się rodzaje bloków budulcowych: węzły metaliczne oraz wielofunkcyjne cząsteczki organiczne spełniające rolę łącznika pomiędzy nimi. Węzeł sieci może przyjmować formę prostego kationu metalu, ale najczęściej występuje w postaci bardziej rozbudowanej, drugorzędowej jednostki budulcowej. Jednostka ta przyjmuje formę wielometalicznego klastrera zwanego SBU (ang. Secondary Building Unit). Koncepcja tworzenia materiałów MOF na podstawie odpowiedniego doboru SBU i łączników, ze względu na swoją prostotę, stała się niezwykle popularna i umożliwiła stosunkowo łatwe i przewidywalne projektowanie struktur krystalicznych tych materiałów (Rysunek 2.1).<sup>[2]</sup> Należy jednak zaznaczyć, że SBU nie jest niezależną molekułą a jedynie elementem geometrycznym wyszczególnionym w celu łatwiejszej identyfikacji i opisanie typu sieci krystalicznej.



Rysunek 2.1. Schematyczne ujęcie koncepcji konstruowania materiałów MOF za pomocą SBU i łączników organicznych.

W zależności od budowy, geometrii i wielkości jednostek budulcowych możliwe jest tworzenie materiałów MOF o zadanej wielkości porów i odpowiedniej funkcjonalności. Przykładowe SBU będące fragmentami szeroko rozpowszechnionych rodzin materiałów

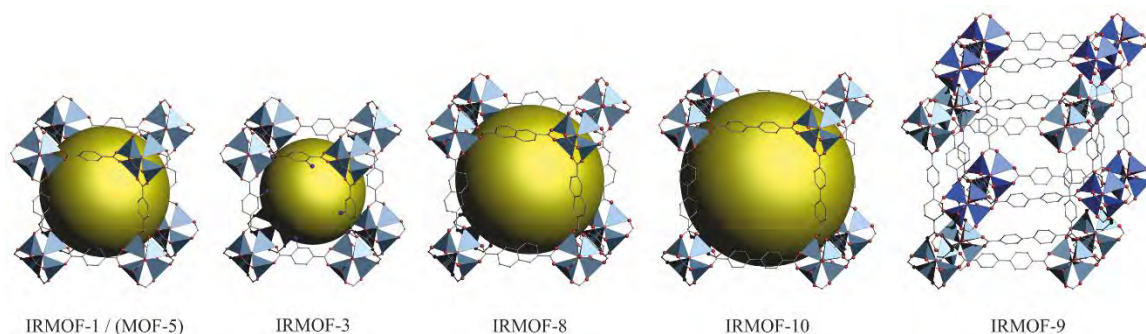
MOF przedstawiono na Rysunku 2.2a. Znajdziemy wśród nich motywy rdzeni metalicznych znane zarówno z prostych związków chemicznych takich jak octan miedzi (II) i octan żelaza (III), ale też bardziej skomplikowane struktury jak rdzeń kompleksu cynkowego  $Zn_4O(O_2CCH_3)_6$ . Drugim elementem budulcowym są łączniki organiczne posiadające więcej niż jedną grupę funkcyjną. Tę rolę mogą spełniać kwasy karboksylowe, pochodne imidazolu, ale także ligandy zawierające donory pary elektronowej jak np. pochodne pirydyny. Na Rysunku 2.2b pokazano najpopularniejsze łączniki organiczne mające szerokie zastosowanie w syntezie materiałów MOF.



Rysunek 2.2. a) przykładowe SBU, b) przykładowe łączniki organiczne.

Termin „projektowalności” materiałów typu MOF jest w literaturze często nadużywany,<sup>[3,4]</sup> a analizując artykuły naukowe z tej tematyki nie można się oprzeć wrażeniu, że część prób ich syntezy opierała się na dość losowym doborze prekursorów reakcji. Na samym początku rozwoju badań nad materiałami MOF była to jednak strategia skuteczna ze względu na ogromną ilość kombinacji jon metalu – łącznik organiczny, jednak niewiele miała wspólnego z projektowaniem w ujęciu inżynierii kryształów. Dobrze rozpoznanie możliwości geometrycznych bloków budulcowych i wynikających z nich topologii jest kluczowe do zaprojektowania i skutecznej syntezy materiału MOF. Stąd właśnie zrodziła się koncepcja syntezy „retikularnej” (spolszczenie terminologii wprowadzonej przez Yaghi’ego) polegającej na projektowaniu materiałów MOF w oparciu o te same SBU, ale z zastosowaniem różnych łączników organicznych o tej samej geometrii.<sup>[5]</sup> Wykorzystując SBU typu  $Zn_4O(-COO)_6$  Yaghi przedstawił serię porowatych materiałów IRMOF (ang. Iso-Reticular Metal Organic Frameworks), które charakteryzowały się tą samą topologią sieci, ale odmienną wielkością porów w zależności od zastosowanego łącznika karboksylanowego.<sup>[6]</sup> Na Rysunku 2.3 pokazano przykłady

materiałów należących do rodziny IRMOF; żółtymi sferami zobrazowano poglądowo wielkości pojedynczych porów.



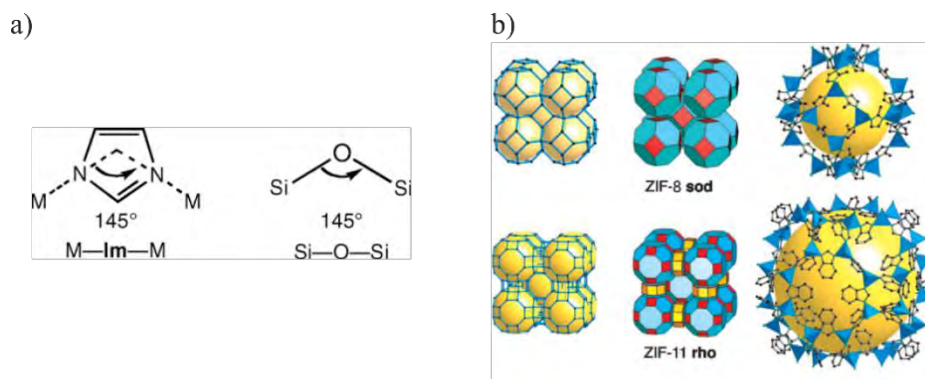
Rysunek 2.3. Struktury krystaliczne materiałów IRMOF. Żółte sfery przedstawiają orientacyjnie wolną przestrzeń w porze materiału.

Warto zaznaczyć, że fragment organiczny może posiadać dodatkową grupę funkcyjną nie wchodzącą w reakcję z prekursorem metalicznym w trakcie powstawania sieci MOF. Tak wprowadzona grupa funkcyjna, np. aminowa przy pierścieniu aromatycznym w materiale IRMOF-3, otwiera możliwość dalszej funkcjonalizacji sieci na zasadzie post-syntetycznej modyfikacji.<sup>[7]</sup> Przy zastosowaniu dłuższych łączników organicznych zaobserwowano interesujące zjawisko tzw. interpenetracji sieci. Polega ono na tworzeniu wiązań topologicznych pomiędzy niezależnymi sieciami krystalicznymi materiału MOF. Dobrym przykładem obrazującym to zjawisko jest para materiałów IRMOF-9 / IRMOF-10 (Rysunek 2.3). Stosując łącznik dikarboksylowy dłuższy niż w przypadku MOF-5 spodziewano się otrzymać materiał o większych porach, a co za tym idzie większej powierzchni właściwej i lepszych zdolnościach sorpcyjnych. Jednak powiększenie przestrzeni między węzłami pozwoliło na ulokowanie się wewnątrz porów niezależnych węzłów, które dały początek nowej, niezależnej sieci. Spowodowało to dwukrotny wzrost gęstości materiału IRMOF-9 i ponad dwukrotne zmniejszenie wolnych przestrzeni w stosunku do nie ulegającego interpenetracji materiału IRMOF-10. Koncepcja syntezy izoretikularnej z powodzeniem wykorzystywana jest również w innych układach, np. opartych na SBU typu „paddle-wheel” materiałach o topologii HKUST-1,<sup>[8]</sup> dwuwymiarowych układach typu „paddle-wheel” rozszerzonych rozbudowanymi łącznikami bipyrydylowymi,<sup>[9]</sup> analogach MOF-74,<sup>[10]</sup> materiałach cyrkonowych z rodziny UiO<sup>[11]</sup> czy rodziny NU<sup>[12]</sup>.

Inną metodą poszukiwania nowych materiałów typu MOF jest metoda przesiewowa HTS (ang. High-Throughput Screening). Metoda ta polega na miniaturyzacji pojedynczych reaktorów i prowadzenia równolegle wielu procesów w różnych stężeniach i warunkach

reakcji. Pionierskie badania nad syntezą materiałów ZIF (ang. Zeolitic Imidazole Framework) z wykorzystaniem tej metody przeprowadził Yaghi z zespołem, bazując na tetraedrycznych jonach kobaltu i cynku oraz ligandach imidazolowych.<sup>[13]</sup> Do badań użyto specjalnie zaprojektowanych autoklawów z pojedynczymi celkami o pojemności 0,3 ml. Jako prekursorów użyto 9 różnych ligandów imidazolowych, azotany cynku i kobaltu (II) oraz DMF i DEF jako rozpuszczalniki. Dywersyfikacja parametru czasowego, temperaturowego oraz stosunku reagentów, pozwoliła w krótkim czasie przeprowadzić 9600 pojedynczych reakcji. Otrzymano w ten sposób 25 różnych struktur krystalicznych, z których dziewięć odkryto już wcześniej, a szesnaście zostało opisanych po raz pierwszy.

Wspomniane porowate materiały ZIF są podklasą materiałów MOF. Związki te charakteryzują się topologiami analogicznymi do nieorganicznych zeolitów i zbudowane są z tetraedrycznych jonów metali przejściowych na drugim stopniu utlenienia oraz zdeprotonowanych pochodnych imidazolu.<sup>[14]</sup> Kąt jaki tworzy wiązanie metal–imidazol–metal wynosi około  $145^\circ$ , co odpowiada szerokości kąta w występującym w naturalnych zeolitach układzie krzem – tlen – krzem (Rysunek 2.4a). Ta szczególna cecha sprawia, że sieci materiałów ZIF są izostrukuralne do naturalnych, glinokrzemianowych zeolitów. Pozwala to projektować ich syntetyczne, topologicznie identyczne analogi, oraz nadawać zadaną funkcjonalność poprzez modyfikacje łącznika organicznego, co w przypadku naturalnych zeolitów jest bardzo ograniczone. Znane są również przykłady, gdy materiał ZIF krystalizuje w układach nie występujących w naturalnych zeolitach (np. topologie *dia*, *cag*, *frl*, *lcs*, *zni*).<sup>[13]</sup> Na Rysunku 2.4b przedstawiono przykładowe sieci materiału ZIF-8 o strukturze typu *sod* (od minerału sodalit o wzorze  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) oraz ZIF-11 o strukturze typu *rho* (od syntetycznego zeolitu o wzorze  $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{36}\text{O}_{96} \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ ).

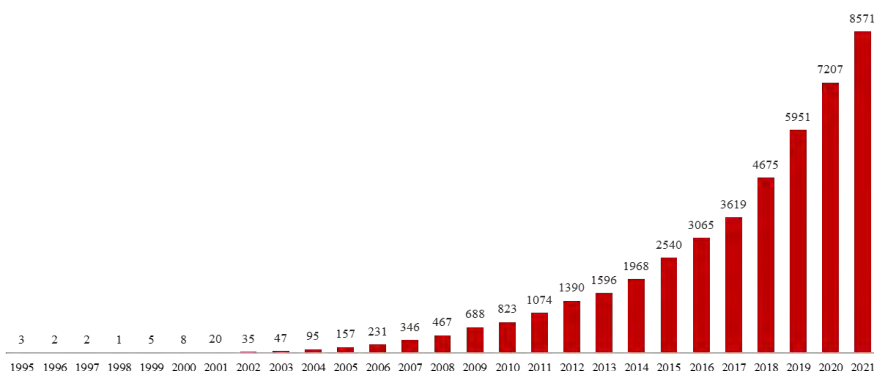


Rysunek 2.4. a) porównanie kątów w materiałach ZIF i zeolitach; b) Struktury krystaliczne materiałów ZIF-8 i ZIF-11.

Materiały ZIF łącząc w sobie zalety zeolitów i materiałów MOF charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, dobrze scharakteryzowanymi porami, wysoką krystalicznością, możliwością projektowania, a także stabilnością chemiczną i termiczną. Ich potencjalne zastosowania są intensywnie badane na wielu obszarach m.in. w katalizie,<sup>[15]</sup> sensorach,<sup>[16]</sup> separacji gazów,<sup>[17]</sup> czy jako potencjalne nośniki leków.<sup>[18,19]</sup>

Cechą wyróżniającą materiały MOF jest ich projektowalna struktura, niska gęstość, duża powierzchnia właściwa i wysoka stabilność termiczna. Ogromna różnorodność strukturalna materiałów porowatych typu MOF i możliwość nadawania im zadanych funkcjonalności sprawia, że ich potencjał aplikacyjny jest wręcz nieograniczony. Spektrum potencjalnych zastosowań jest bardzo szerokie i obejmuje m.in. katalizę,<sup>[20]</sup> magazynowanie gazów, w szczególności wodoru i dwutlenku węgla,<sup>[21,22]</sup> chemię sensorów,<sup>[23]</sup> czy materiały luminescencyjne.<sup>[24]</sup> Jedną z obiecujących ścieżek rozwoju materiałów MOF jest magazynowanie małych cząsteczek związków biologicznie czynnych, co zostanie bardziej szczegółowo omówione w kolejnym Rozdziale.

Materiały MOF są obiektem badań wielu grup na całym świecie, a ich projektowanie i synteza stanowią wyzwanie w wielu dziedzinach chemii materiałowej. Pomimo, że materiały te nie są jeszcze szeroko stosowane w przemyśle, ich potencjał aplikacyjny jest stale badany i poszerzany. Analizując bazę Scopus pod kątem publikacji o tematyce oscylującej wokół kluczowego zwrotu „Metal-Organic Framework” można znaleźć blisko 38000 publikacji (Rysunek 2.5). Wyraźny, wzrostowy trend ilości publikacji wskazuje na nadal rosnące zainteresowanie tymi niezwykle interesującymi materiałami.



Rysunek 2.5. Ilość publikacji w bazie Scopus pod hasłem „Metal-Organic Frameworks”.

### 2.1.1. Materiały typu MOF jako nośniki substancji biologicznie czynnych

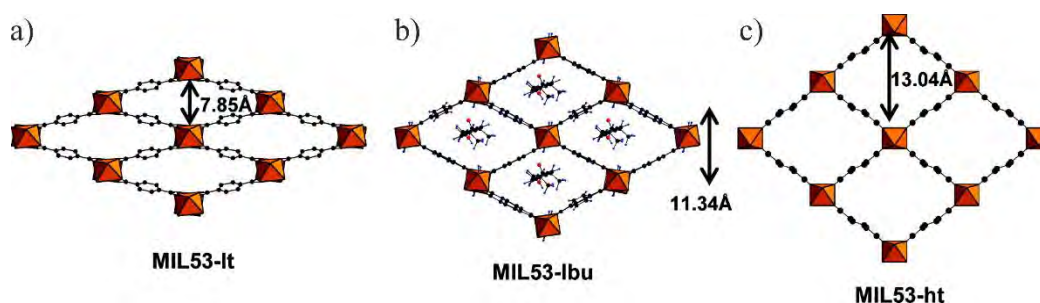
Materiały mikroporowate znajdują szerokie zastosowanie w chemii materiałów funkcjonalnych, włączając w to katalizę (zeolity),<sup>[25]</sup> sorpcję oraz separację gazów i małych cząsteczek (węgle aktywne),<sup>[26]</sup> krzemionki<sup>[27]</sup>, oraz w wielu innych dziedzinach, w których niebagatelne znaczenie ma dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa i porowatość. Materiały typu MOF mają potencjalnie dużą przewagę nad innymi materiałami mikroporowatymi, ze względu na ich pełną projektowalność i łatwość otrzymywania za pomocą wachlarza różnych wydajnych metod syntetycznych. Od momentu ich otrzymania szczególnym zainteresowaniem naukowców cieszą się te z nich, które posiadają zdolność efektywnego magazynowania i kontrolowanego uwalniania małych cząsteczek. Pierwszymi adsorbatami na których przeprowadzono eksperymenty były gazy takie jak wodór, dwutlenek węgla, czy metan.<sup>[28]</sup> Analizy sorpcyjne tych gazów stały się z czasem standardem do charakteryzacji właściwie każdego nowego materiału typu MOF. Jednak to inne adsorbaty przyciągają obecnie większą uwagę. Są to związki biologicznie czynne, m.in. leki,<sup>[29]</sup> tlenek azotu NO,<sup>[30]</sup> enzymy,<sup>[31]</sup> hormony roślinne<sup>[32]</sup> czy feromony.<sup>[33]</sup> Ich enkapsulacja w materiale porowatym a następnie kontrolowane uwolnienie są zagadnieniami wyjątkowo ciekawymi i pożądanymi z punktu widzenia współczesnej chemii materiałowej. Spośród tych substancji kompozyty leków i materiałów MOF (lek@MOF) zdecydowanie wiodą prym w ilości przeprowadzanych badań, ze względu na ogromny potencjał finansowy, który niesie za sobą rynek farmaceutyczny. Istotą badań nad nowymi formami uwalniania leków jest zwiększenie ich wydajności i bezpieczeństwa, przy jednoczesnym zachowaniu precyzyjności w utrzymaniu stężenia substancji aktywnej w organizmie i zapobieganiu tzw. „burst effect” (szybkemu i niekontrolowanemu uwolnieniu). Procesy uwalniania zachodzą według różnych mechanizmów i są ściśle powiązane z budową kompozytu oraz oddziaływaniami jakie substancja czynna tworzy z matrycą MOF. W systemach typu lek@MOF są to oddziaływania van der Waals’a, oddziaływania  $\pi$ - $\pi$ , wiązania wodorowe i koordynacyjne, oraz oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy kationami i anionami sieci. Te ostatnie wydają się być szczególnie ciekawe, ponieważ otwierają ścieżkę do chemicznej kontroli procesu uwalniania substancji.

Pierwszym przykładem zastosowania materiałów MOF jako nośników leków była praca Horcajady opublikowana w 2006 roku wykorzystująca materiały MIL-100

i MIL-101 do enkapsulacji ibuprofenu.<sup>[34]</sup> Materiały te zostały uprzednio zsyntezowane metodą solwotermalną, aktywowane, a następnie zanurzone w roztworze ibuprofenu w heksanie o odpowiednim stężeniu. Wyszuszony materiał poddano szeregowi analiz potwierdzających adsorpcję ibuprofenu i określono maksymalne wartości jego sorpcji na 0,347 gIBU/gMOF dla materiału MIL-100 i 1,376 gIBU/gMOF dla materiału MIL-101. Uwalnianie cząsteczek leku prowadzono w roztworze SBF (Simulated Body Fluid) w 37 °C, co symulowało warunki panujące w organizmie. Otrzymane krzywe kinetyczne uwalniania leku, wyrażone w procentach uwolnionego ibuprofenu w funkcji czasu, podzielono na trzy obszary obrazujące umiejscowienie leku w wolnych przestrzeniach materiału. Pierwszy obszar trwający kilka godzin to szybki zrzut cząsteczek leku niezbyt silnie związanych z materiałem MOF. Drugi obszar obrazuje wyjście cząsteczek leku związanych z materiałem MOF oddziaływaniami typu *host-guest*, do których należą między innymi oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  fragmentów aromatycznych i oddziaływania elektrostatyczne. Trzeci obszar, który prowadzi do wypłaszczenia krzywej kinetycznej odpowiada za uwolnienie najsilniej związanych cząsteczek ulokowanych blisko ścian materiału MOF. Zaobserwowano również zależność szybkości uwalniania leku w stosunku do wielkości porów. Dla materiału MIL-100 zrzut ibuprofenu był szybszy i uzyskał 100% w ciągu 3 dni, dla materiału MIL-101 trwał 6 dni. Zaproponowano, że może mieć to związek z dostępnością porów dla ibuprofenu, który może z łatwością penetrować okna porów materiału MIL-101 (12 Å oraz 16 Å), ale mniejsze pory materiału MIL-100 (4,8 Å oraz 8,6 Å) nie są dla niego dostępne. Wyjaśnia to również różnice w ilości zaabsorbowanego ibuprofenu.

W 2008 roku ukazała się kolejna praca Horcajady i współpracowników, która opisuje wykorzystanie „oddychających” materiałów MOF jako nośników leku (Rysunek 2.6).<sup>[35]</sup> Dwa materiały: MIL-53(Cr) i MIL-53(Fe) zostały przygotowane poprzez zanurzenie na 3 dni aktywowanych w wysokiej temperaturze kryształów w roztworze ibuprofenu o stężeniu 30 mg/ml. Szeregiem analiz potwierdzono, że ilość zaabsorbowanego ibuprofenu nie zależy od rodzaju metalu i wynosi dla MIL-53(Cr) i MIL-53(Fe) odpowiednio 0,22 i 0,21 gIBU/gMOF. Dodatkowo za pomocą metod DFT (ang. Density Functional Theory) zaproponowano model ulokowania przestrzennego cząsteczki ibuprofenu w porze materiału (Rysunek 2.6b), wskazując na silne wiązania wodorowe pomiędzy tlenem grupy karboksylanowej ibuprofenu i grupą hydroksylową znajdującą się w rdzeniu MIL-53(Fe); (O<sub>COOH</sub> – H<sub>μ2</sub>-OH około 1,80 Å). Ponadto wskazano

na słabe oddziaływania pomiędzy grupą hydroksylową i metylową ibuprofenu a łącznikiem organicznym. Krzywa uwalniania ibuprofenu z materiału miała postać zbliżoną do liniowej, a więc proces charakteryzował się kinetyką zerowego rzędu. Zwrócono uwagę na wyjątkowo długi proces uwalniania trwający 20 dni, w porównaniu do uprzednio raportowanego materiału MIL-101 oraz mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 i MCM-41<sub>prop-NH<sub>2</sub></sub> dla których czas potrzebny na uwolnienie całego materiału wynosił odpowiednio 6 dni oraz 1,5 i 5 dni. Długi czas uwalniania został powiązany z elastycznością sieci krystalicznej i możliwością jej dopasowania do cząsteczek leku, a co za tym idzie zmaksymalizowania sił oddziaływań między siecią MOF a lekiem przy jednoczesnym zminimalizowaniu zawad sterycznych.

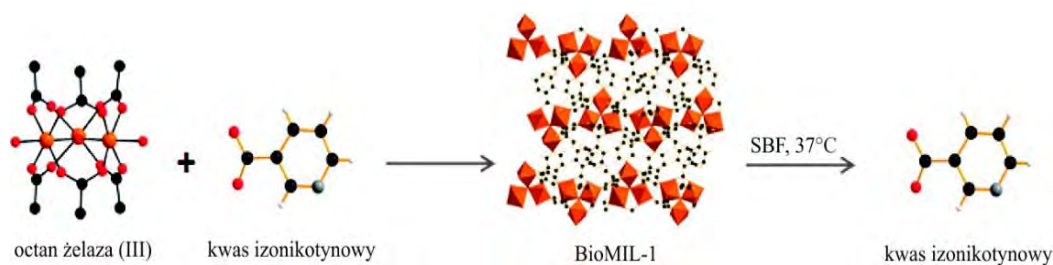


Rysunek 2.6. a) Struktura krystaliczna uwodnionego materiału MIL-53-lt (low temperature); b) Model ulokowania przestrzennego ibuprofenu w porach materiału MIL-53; c) Struktura krystaliczna materiału aktywowanego termicznie MIL-53-ht (high temperature).

Innym ciekawym podejściem wykorzystania materiałów MOF w dostarczaniu leków jest zastosowanie wielofunkcyjnej cząsteczki organicznej będącej jednocześnie łącznikiem w materiale MOF i substancją aktywną (Rysunek 2.7). Miller z zespołem zaprezentowali materiał BioMIL-1 składający się z trinuklearnej jednostki SBU przypominającej rdzeń octanu żelaza (III) i anionów kwasu nikotynowego oraz octowego.<sup>[36]</sup> Wspomniany SBU różni się jednak zasadniczo od tych występujących w materiałach MIL-88, MIL-100 i MIL-101 ze względu na brak terminalnych cząsteczek wody uzupełniających sferę koordynacyjną żelaza, zastąpionych w tym przypadku azotem pirydynowym pochodzącym od kwasu nikotynowego. Odmienna od poprzednich koncepcja nośnika leku polega na rozkładzie materiału biodegradowalnego BioMIL-1 w środowisku SBF (Rysunek 2.7). Choć cząsteczki kwasu nikotynowego zostają uwolnione w czasie zaledwie kilku godzin, jest to ważny przykład wykorzystania cząsteczki leku jako integralnej części struktury MOF i niskotoksycznych jonów żelaza. Jendocześnie ilość leku w gotowym materiale jest bardzo wysoka i sięga 75% masowych. Podobną koncepcję zastosowano również



w materiale opartym na magnezie i kwasie galusowym będącym popularnym związkiem antyseptycznym i przeciwutleniaczem.<sup>[37]</sup>

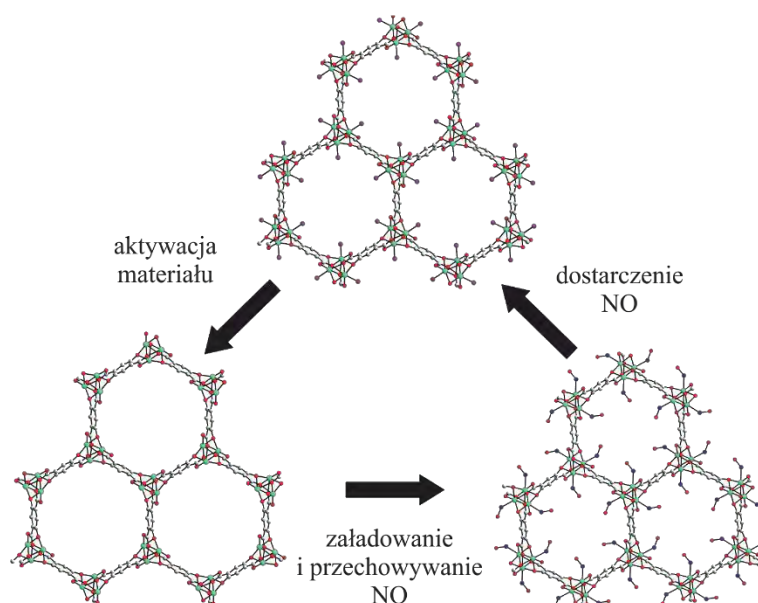


Rysunek 2.7. Schemat koncepcji użycia substancji aktywnej jako budulca materiału MOF.

Także jon metalu może pełnić rolę części „aktywnej” w materiale MOF. Takim przykładem są prace Lin opisujące jedne z pierwszych materiałów MOF o nanometrycznych rozmiarach kryształitów (NMOF, ang. Nano Metal-Organic Framework). Zawierają one w swojej budowie jony lantanowców m.in. gadolinu  $Gd^{3+}$ , będącego (w formie skompleksowanej) popularnym czynnikiem kontrastującym w technice magnetycznego rezonansu jądrowego.<sup>[38]</sup> Materiał  $Gd(BDC)_{1,5}(H_2O)_2$  (BDC – dianion kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego) w formie nanoprętów powstał poprzez dodanie do układu reakcyjnego modulatorów wzrostu kryształów (bromek cetylotrimetyloamoniowy, heksan-1-ol). Wykazywał o kilka rzędów wielkości większą relaksacyjność niż inne środki kontrastowe na bazie paramagnetycznych jonów  $Gd^{3+}$ . Ze względu na toksyczność jonów gadolinu i szeroko pojętą cytotoksyczność nanocząstek, układ ten ulepszono poprzez pokrycie nanokryształów warstwą krzemionki zapobiegającą szybkiemu wydostaniu się jonów na zewnątrz układu.<sup>[39]</sup>

Wśród nieskomplikowanych substancji aktywnych, mogących potencjalnie stanowić kompozyty z materiałami MOF, bardzo dużo uwagi poświęca się na badanie adsorpcji tlenku azotu (II) (NO). Jest to gaz o olbrzymim znaczeniu biologicznym u ssaków, biorący udział w wielu procesach fizjologicznych m.in. jako neurotransmitter, neuromodulator, regulator ciśnienia tętniczego, substancja biorąca udział w procesach immunologicznych i enzymatycznych a także w gojeniu się ran.<sup>[40]</sup> Za jego odkrycie została przyznana w 1998 roku Nagroda Nobla w dziedzinie medycyny. Materiały, które pozwalają w sposób kontrolowany wiązać i uwalniać cząsteczkę NO, stały się pożądanym elementem terapii z wykorzystaniem tego gazu. W tym celu wykorzystuje się materiały polimerowe,<sup>[41]</sup> funkcjonalizowaną krzemionkę,<sup>[42]</sup> czy zeolity.<sup>[43]</sup> Jedne z pierwszych badań nad wykorzystaniem materiałów MOF jako platform do przenoszenia NO przeprowadził

w 2008 roku Morris z zespołem, proponując materiał oparty na jonach kobaltu i niklu o wzorze  $M_2(\text{DHT})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ , DHT = anion kwasu 2,5-dihydroksytrefalowego).<sup>[44]</sup> Obszarem aktywnym wiążącym tlenek azotu NO we wspomnianym materiale są wolne miejsca koordynacyjne na centrum metalicznym powstałe w wyniku jego aktywacji termicznej. Uwolnienie NO zachodzi pod wpływem wilgoci, przy czym woda zastępuje NO w dopełnieniu sfery koordynacyjnej metalu centralnego. Na Rysunku 2.8 przedstawiono schematycznie cykl adsorpcji/desorpcji NO w materiale  $M_2(\text{DHT})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .



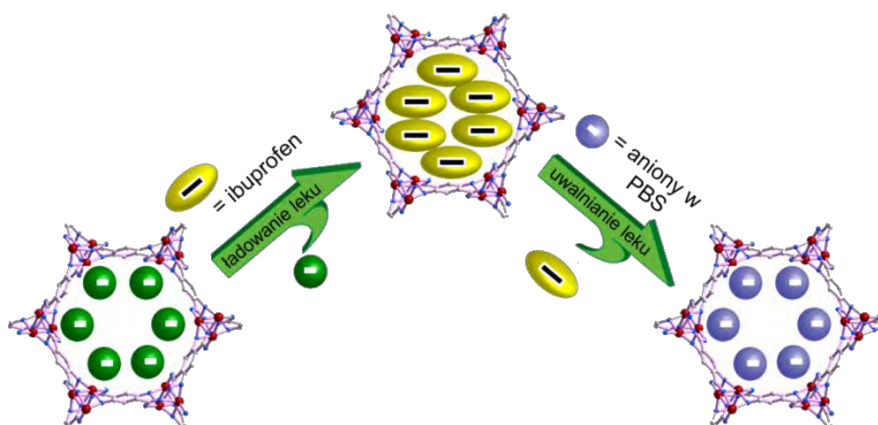
Rysunek 2.8. Schemat przedstawiający cykl adsorpcji/desorpcji NO w materiale  $M_2(\text{DHT})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Materiał ten charakteryzował się 7000 razy większą absorpcją NO (około  $7 \text{ mmol}_{\text{NO}}/\text{g}_{\text{MOF}}$ ) niż dotychczas przebadany w tym kierunku HKUST-1 i 7 razy większą niż kobaltowy zeolit typu A. Badania przeprowadzone na świńskich sercach wykazały skuteczność w rozszerzeniu naczyń krwionośnych po umieszczeniu materiału w ich pobliżu.

Ważnym zagadnieniem w projektowaniu materiałów MOF mających stać się platformami do przenoszenia leku jest opracowanie mechanizmu spustowego pozwalającego na kontrolowane uwolnienie substancji czynnej np. za pomocą bodźca zewnętrznego. Rosi z zespołem opracował materiał złożony m.in. z jonów  $\text{Zn}^{2+}$  i adeniny, którego anionowa budowa pozwoliła na umieszczenie kationowej formy leku jako przeciwjonu.<sup>[45]</sup> Do badań wybrano prokainamid, lek przeciwwarytmiczny stosowany w leczeniu zaburzeń rytmu serca. Jego okres półtrwania w organizmie wynosi zaledwie 3-4 godziny, dlatego jest on bardzo dobrym związkiem modelowym do opracowywania

form leków o przedłużonym uwalnianiu. Prokainamid został wprowadzony do sieci krystalicznej w miejsce kationu dimetyloamoniowego na zasadzie wymiany jonowej w cieczy. Proces uwalniania leku prowadzono w roztworze PBS a jego całkowite uwolnienie nastąpiło po 72 godzinach. Dla porównania próbę kontrolną prowadzono w wodzie destylowanej w wyniku czego uwolniło się tylko 20% masy leku. Dowiodło to stawianą hipotezę, że mechanizmem spustowym jest reakcja jonowa pomiędzy kationową formą leku a kationami zawartymi w roztworze PBS.

Opisana została również koncepcja odwrotna, gdzie kationy ulokowane są w sieci krystalicznej a lek posiada formę anionową (Rysunek 2.9).<sup>[46]</sup> Materiał MOF-74-Fe(III) nie jest osiągalny poprzez prostą syntezę z soli  $\text{Fe}^{3+}$ , zastosowano tutaj strategię utlenienia znanego i obojętnego materiału MOF-74-Fe(II) powietrzem w temperaturze 150 °C. Impregnacja solą sodową ibuprofenu nie była jednak tak prosta, jak wskazywałaby koncepcja i skutkowałą związaniem go na trzy sposoby: część poprzez wymianę grup  $\text{OH}^-$  przy jonie żelaza na aniony ibuprofenianowe  $\text{IBU}^-$ , część w formie zdeprotonowanej skoordynowana do centrów metalicznych a część w formie niezmienionej w porach materiału. Pozwoliło to otrzymać materiał o zróżnicowanej kinetyce uwalniania leku prowadzonej przez różne mechanizmy



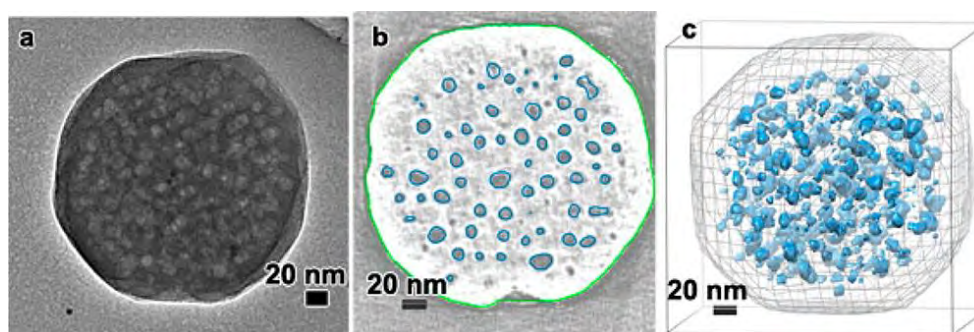
Rysunek 2.9. Bazująca na wymianie jonowej koncepcja ładowania i uwalniania leku z udziałem materiału MOF-74-Fe(III).

Interesującą koncepcję uwalniania prezentują w swoich badaniach Grove i Morris, wprowadzając w organiczny łącznik MOF fotoczułą azobenzenową grupę funkcyjną.<sup>[47]</sup> Nanokryształy materiału UiO-AZB zostały wysycone 5-fluorouracylem (lekiem przeciwnowotworowym), a następnie dla zwiększenia stabilności powierzchni została udekorowana łańcuchami PEG (ang. Polyethylene Glycol, glikol polietylenowy). Podczas

naświetlania materiału zawieszzonego w medium promieniami UV doszło do dynamicznego uwolnienia leku z porów.

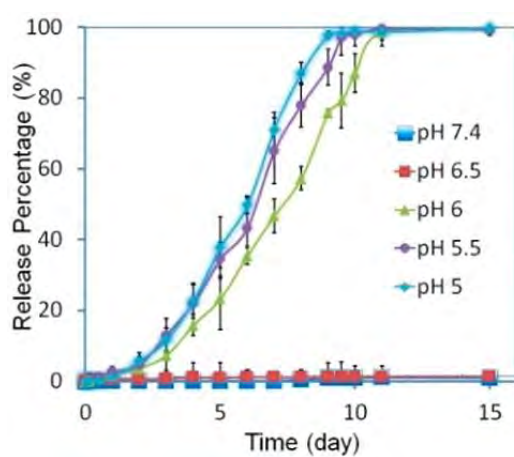
Procesy umieszczania leków w porach materiałów MOF opierają się głównie na impregnacji i związane są głównie z ich porowatością. Ponadto są to procesy łatwo odwracalne i można w wielu przypadkach obserwować przedwczesne i niekontrolowane uwolnienie leku. Żeby przeciwdziałać temu zjawisku, Lin z zespołem postanowili połączyć cząsteczkę leku ze ścianą materiału MOF za pomocą wiązania kowalencyjnego.<sup>[48]</sup> Prekursor cisplatyny, popularnego cytostatycznego leku przeciwnowotworowego wprowadzono do materiału poprzez utworzenie wiązania amidowego z łącznikiem H<sub>2</sub>BDC(NH<sub>2</sub>) na zasadzie post-syntetycznej modyfikacji.

Poza metodami uwalniania kładzie się również duży nacisk na metody syntezy i enkapsulacji leków w porach materiałów MOF, a więc ich „naładowanie”. Większość opisywanych metod enkapsulacji to proces długotrwały, w którego skład wchodzi synteza materiału MOF, jego aktywacja, następnie nawet kilkudniowa impregnacja w roztworze leku itd. Skrócenie tego procesu przy zachowaniu jak najlepszych właściwości i opłacalności jest kolejnym, naturalnym etapem prowadzącym do komercjalizacji. Niezwykle pomysłową koncepcję immobilizacji leku w materiale porowatym typu ZIF przedstawił Zou i współpracownicy, omijając większość tych procesów i proponując metodę typu one-pot.<sup>[49]</sup> W pierwszym etapie trwającym 1 minutę poprzez zmieszanie uwodnionego azotanu cynku i przeciwnowotworowego leku dokсорubicyny (DOX) w wodzie, otrzymano prosty polimer koordynacyjny. Następnie dodanie 2-metyloimidazolu, będącego wraz z jonami cynku blokiem budulcowym materiału ZIF-8, w ciągu 15 minut spowodowało wytrącenie się produktu. Materiał DOX@ZIF-8 charakteryzował się hierarchiczną budową, co oznacza, że poza standardowymi



Rysunek 2.10 Hierarchiczna budowa nanocząstek materiału DOX@ZIF-8 ilustrowana metodą tomografii elektronicznej: a) zdjęcie TEM nanocząstki, b) przekrój nanocząstki z zaznaczonymi na niebiesko mezoporami, c) rozmieszczenie mezoporów wypełnionych dokсорubicyną w przestrzeni nanocząstki.

mikroporami charakterystycznymi dla materiału ZIF-8 obecne były również mezopory wypełnione doksorubicyną (Rysunek 2.10). Wielkość mezoporów, jak i samych nanocząstek ZIF-8 była zależna od ilości użytej doksorubicyny. Uwalnianie przeprowadzono przy różnym pH w zakresie 5 - 7,4 co pokazano na Rysunku 2.11. Okazało się, że już niewielka zmiana pH drastycznie zmienia stabilność układu, a więc jest tutaj mowa o kontrolowanym mechanizmie spustowym zależnym od pH środowiska. Ponadto badania cytotoksyczności wskazały na efekt synergii tych dwóch komponentów; sama doksorubicyna wykazywała słabsze działanie niż kompozyt DOX@ZIF-8.



Rysunek 2.11. Krzywe uwalniania doksorubicyny z materiału ZIF-8 przy różnym pH.

Bardzo szczegółowe i systematyczne badania połączone z modelowaniem DFT mające na celu wyjaśnić sposób absorpcji kofeiny i kinetyki jej uwalniania, przeprowadził Serre i współpracownicy na szeregu biokompatybilnych materiałów MOF o odmiennych topologiach oraz kształtach i wielkościach porów: MIL-100(Fe), MIL-127(Fe), MIL-53(Fe), UiO-66(Zr).<sup>[50]</sup> Materiały te wykazywały różną zdolność do absorpcji leku przy czym maksymalna wartość otrzymana dla MIL-100(Fe) wyniosła 49,5%, co było bardzo dobrym wynikiem w porównaniu do innych nośników. Wybrane analizy porównawcze badanych materiałów zestawiono w Tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Porównanie wybranych materiałów MOF pod kątem absorpcji i uwalniania kofeiny.

materiał	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) przed enkapsulacją	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) po enkapsulacji	ładowność (wt %)		Caf/MOF (mol/mol)	Czas całkowitego uwolnienia kofeiny (h)	
			Teor.	Eksp.		PBS	H <sub>2</sub> O
MIL-100	1790	570	65,8	49,5 ± 1,9	1,7	0.5	48
UIO-66	1230	570	11,7	22,4 ± 3,4	2,14	0.5	48
MIL-53	1000 (Cr)	-	29,5	29,2 ± 0,36	0,36	6	>216
MIL-127	1270	1160	31,6	15,9 ± 0,5	0,63	72	48

Projektowanie materiałów MOF mających pełnić funkcję nośników leków musi spełniać wymagania co do biokompatybilności bloków budulcowych i ich metabolitów. Przy doborze łączników organicznych są dwie możliwości. Pierwsza z nich to wybór łącznika egzogenego, czyli takiego, który nie występuje naturalnie w organizmie. Takimi łącznikami są np. związki wielokarboksylowe, pochodne imidazolu, pochodne bipyridylu czy aminy. Ich dość wysokie wartości LD<sub>50</sub> (Tabela 2.2) wskazują na raczej niewielką toksyczność, a co za tym idzie potencjalną przydatność w aplikacjach biologicznych.<sup>[51]</sup> Drugą możliwością jest wybór łącznika endogenego, który naturalnie występuje w organizmie. Poza korzyścią z przyswojenia go przez organizm, użycie takiego łącznika redukuje ryzyko wystąpienia nieporządanych interakcji. Do tej pory w syntezie wykorzystano takie endogenne łączniki jak kwas glutaminowy, adenina,  $\gamma$ -cyklodekstryna, czy kwas nikotynowy.

Tabela 2.2. Dawki doustne LD<sub>50</sub> (dla szczurów) wybranych łączników organicznych.

Łącznik organiczny	LD50
kwas tereftalowy	5 g/kg
kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy	8,4 g/kg
kwas 2,6-naftalenodikarboksylowy	5 g/kg
1-metyloimidazol	1,13 g/kg
2-metyloimidazol	1,4 g/kg
kwas izonikotynowy (niacyna)	5 g/kg
kwas 5-aminoizoftalowy	1,6 g/kg

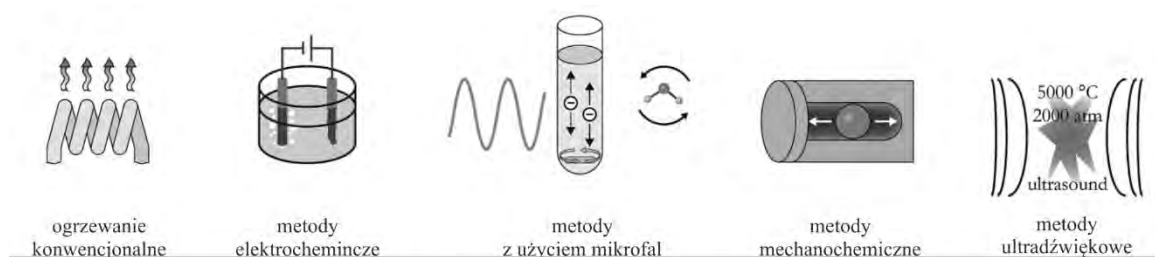
W Tabeli 2.3 zestawiono metale uznawane za najbardziej biokompatybilne wraz z ich toksycznością wyrażoną w dawce śmiertelnej LD<sub>50</sub> oraz ich dziennym zapotrzebowaniem.<sup>[51]</sup> Należy jednak pamiętać, że ostateczna toksyczność materiału MOF opartego na jonach tych metali będzie zależeć od jego stabilności, przeciwjonu czy finalnego stopnia utlenienia metalu w organizmie.

Tabela 2.3. Dawki doustne LD<sub>50</sub> (dla szczurów) oraz dzienne zapotrzebowanie (dla ludzi) wybranych jonów metali.

metal	LD50 (g/kg)	dzienna dawka (mg)
Zr	4,1	0.05
Ti	25	0,8
Cu	0,025	2
Mn	1.5	5
Fe	0.45	15
Fe <sup>0</sup>	30	
Zn	0,35	15
Mg	8,1	350
Ca	1	1000

## 2.1.2. Metody syntezy materiałów typu MOF

Poza racjonalnym projektem struktury samego materiału MOF ważnym zagadnieniem w metodologii wyznaczania jego optymalnej drogi syntezy jest ustalenie warunków reakcji, w których będzie możliwe utworzenie nieorganicznych fragmentów sieci, a tym samym warunków na tyle łagodnych by nie powodowały jednocześnie rozkładu łącznika organicznego. W tym samym czasie, kinetyka krystalizacji musi umożliwiać nukleację a następnie wzrost właściwej fazy krystalicznej. Odpowiedni dobór metody syntezy pozwala kontrolować morfologię i rozmiar krystalitów, łączyć z innymi materiałami np. w procesach nanoszenia cienkich warstw czy tworzenia kompozytów, a także umożliwia syntezę jednej z wielu odmian polimorficznych danego materiału MOF (Rysunek 2.12).



Rysunek 2.12. Popularne metody syntezy materiałów MOF.

Istnieje wiele dobrze poznanych metod syntezy, jednak po dziś dzień najpopularniejsza jest metoda solwotermalna, szeroko stosowana dla wielu materiałów typu MOF.<sup>[4]</sup> Polega ona na rozpuszczeniu prekursorów metali i łączników w rozpuszczalnikach organicznych lub wodzie (synteza hydrotermalna) a następnie poddaniu powstałego roztworu działaniu wysokiej temperatury, nawet do 200°C. Pomimo dość drastycznych warunków metoda ta jest szeroko stosowana ze względu na prostotę i stosunkowo wysokie prawdopodobieństwo otrzymania dobrej jakości monokryształów odpowiednich do badań rentgenostrukturalnych. Istnieją także pomocnicze metody syntezy materiałów MOF tj. elektrochemiczna, mikrofalowa, sonochemiczna, jednak ich znaczenie jest marginalne i nie będzie szczegółowo opisywane. Jedną z najbardziej obiecujących metod syntezy jest metoda mechanochemiczna, w której energia dostarczana jest do układu reakcyjnego za pomocą siły mechanicznej. Kontekst historyczny oraz rozwój tej szczególnej metody w syntezie polimerów koordynacyjnych i materiałów MOF zostanie omówiony w następnych rozdziałach.

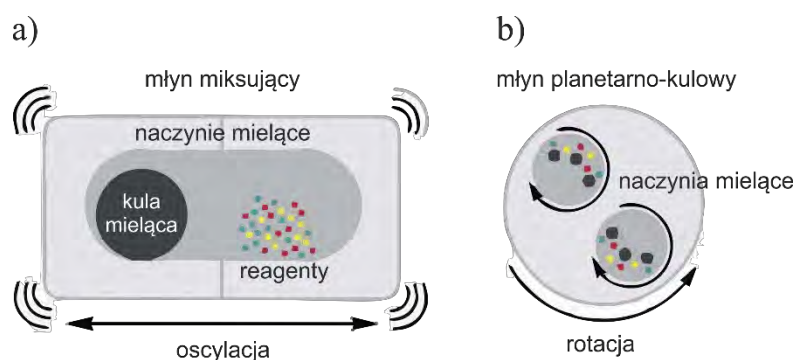
### 2.1.2.1. Mechanochemia w syntezie materiałów MOF

Reaktywność chemiczna ciał stałych indukowana mechanicznymi bodźcami takimi jak pocieranie, szlifowanie, drapanie, ścinanie jest cechą, której dobre rozpoznanie pozwala na jej konkurencyjne użycie względem klasycznych metod syntezy z użyciem rozpuszczalnika. Cecha ta wykorzystywana była (choć mało świadomie) już w starożytności, a pierwsze udokumentowane odkrycia dotyczące jej praktycznego zastosowania, czyli otrzymywania metalicznej rtęci z cynobru, opisane zostały w dziele Teofrasta z Eresos „O kamieniach” (*łac. De Lapidibus*).<sup>[52]</sup> Odkrycie to było ważne, choć z punktu widzenia współczesnych metod dość prymitywne i przez wieki nie miało swojej kontynuacji. Pierwsze znaczące wzmianki sięgają XIX wieku i są tematem prac amerykańskiego chemika Matthew Carey’a Lee. Prowadzone przez niego badania dotyczyły reakcji rozkładu niektórych halogenków srebra i rtęci. Lee zauważył, że w przypadku ucierania halogenków w moździerz można zaobserwować ich rozkład, podczas gdy te same związki w wyniku ogrzewania topiły się bądź sublimowały nie ulegając rozkładowi. Wskazywało to na pojawienie się unikalnej ścieżki reakcji indukowanej siłami mechanicznymi, lecz niedostępnej metodą termiczną. Podobne badania przeprowadził Faraday redukując chlorek srebra AgCl metalicznym cynkiem. Reakcja była poprowadzona również w moździerz z użyciem suchych substratów. Faraday zaobserwował egzotermiczny charakter tej reakcji, jak również zdolność innych metali przejściowych tj. żelaza, miedzi i cyny do redukcji chlorku srebra poprzez ucieranie tych dwóch stałych substancji.<sup>[53]</sup> W 1919 roku Ostwald zaklasyfikował metody mechanochemiczne jako odrębne narzędzie w syntezie i usystematyzował jej użycie stawiając obok innych, znanych i powszechnie stosowanych metod syntezy: termochemicznych, elektrochemicznych i fotochemicznych.<sup>[52]</sup>

W ogólnym ujęciu synteza mechanochemiczna polega na przeprowadzeniu reakcji chemicznej z udziałem stałych reagentów przy użyciu sił mechanicznych i bez udziału rozpuszczalnika. Wraz z rozwojem mechanochemii wprowadzono metody pomocnicze zwiększające wydajność, bądź pozwalające przeprowadzić reakcję gdy metoda *neat grinding* zawodzi: LAG (Liquid Assisted Grinding) i ILAG (Ion and Liquid Assisted Grinding).<sup>[54]</sup> Pierwsza polega na dodaniu niewielkiej ilości cieczy w celu przeprowadzenia mieszaniny reakcyjnej do konsystencji pasty, druga zaś na równoczesnym dodaniu niewielkiej ilości substancji jonowej, np. soli nieorganicznej.



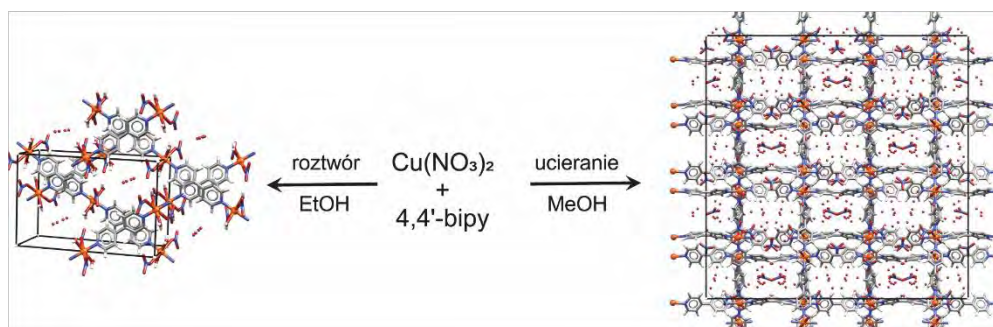
Najstarszym narzędziem (choć czasami używanym do dzisiaj) służącym do przeprowadzania syntez mechanochemicznych jest młódko i pistel. Wraz z rozwojem techniki do narzędzi mielących wprowadzono szereg opcji i udoskonaleń w zależności od skali i rodzaju reakcji chemicznej. Do uzyskania powtarzalności procesów i lepszego zrozumienia zjawisk w nich zachodzących wprowadzono możliwość wygodnej kontroli parametrów procesu takich jak temperatura i ciśnienie wewnątrz naczynia, siła ucierania czy czas. W skali laboratoryjnej posługujemy się w zasadzie dwoma rodzajami młyna: miksującym i planetarno – kulowym (Rysunek 2.13). Najnowsze układy mielące są sprzężone z technikami pomiarowymi takimi jak spektroskopia Ramana,<sup>[55]</sup> czy rentgenowska dyfraktometria proszkowa.<sup>[56]</sup> Wykorzystanie metod monitorowania przebiegu reakcji *in situ* pozwala na dogłębne zbadanie mechanizmów zachodzących reakcji.



Rysunek 2.13. Schematyczne ujęcie działania młyna: a) miksującego; b) planetarno-kulowego.

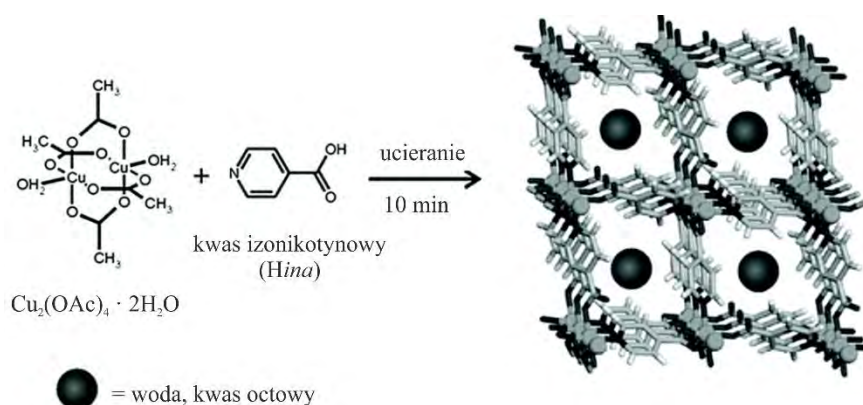
Obecnie procesy mechanochemiczne stosuje się w wielu dziedzinach chemii, m. in. w syntezie organicznej i nieorganicznej, tworzeniu kokryształów, kompleksów molekularnych i polimerów koordynacyjnych.<sup>[57]</sup> W kontekście syntezy mechanochemicznej polimerów koordynacyjnych pierwsze badania przeprowadzono w latach 60 XX wieku, kiedy to Musgrave otrzymał poraż pierwszy serię polimerów koordynacyjnych na bazie 4,4'-bipirydyny i soli metali przejściowych ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ).<sup>[58]</sup> W swoich badaniach porównał dwie metody syntezy: rozpuszczalnikową i mechanochemiczną (*de facto neat grinding*). Reakcje rozpuszczalnikowe polegały na prostym strąceniu kompleksu soli metali i 4,4'-bipirydyny (bipy), reakcje mechanochemiczne natomiast przeprowadzano ucierając w młódku odpowiednią sól z 50-100 krotnym nadmiarem 4,4'-bipirydyny w obecności niewielkiej ilości metanolu. Otrzymane materiały o wzorze sumarycznym  $\text{M}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_2$  różniły się topologią sieci

(Rysunek 2.14). Co ciekawe, autorzy nie dostrzegli wtedy potencjału swoich odkryć, otrzymując de facto pierwszy materiał typu MOF metodą mechanochemiczną.



Rysunek 2.14. Schemat reakcji otrzymywania materiałów  $M(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_2$  o różnych topologiach sieci krystalicznej.

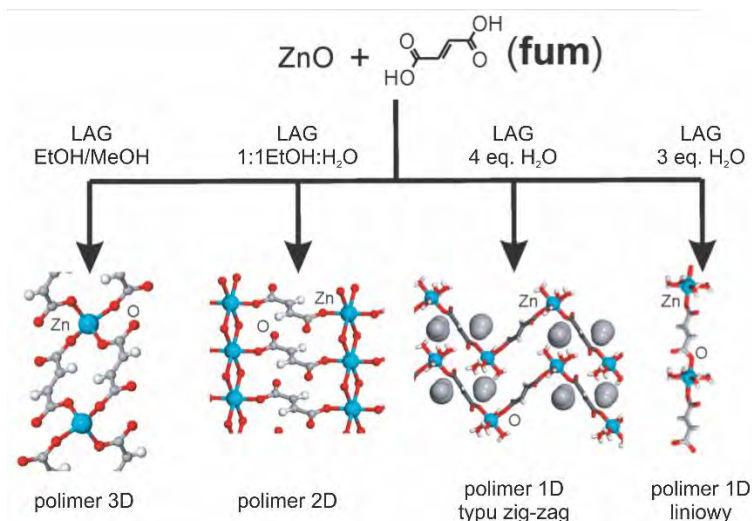
Pierwsza świadoma mechanochemiczna synteza materiału typu MOF została przeprowadzona przez zespół Jamesa w 2006 roku.<sup>[59]</sup> Reakcja pomiędzy uwodnionym octanem miedzi a kwasem izonikotynowym (*Hina*) prowadziła do powstania trójwymiarowego materiału MOF  $\text{Cu}(\text{ina})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Rysunek 2.15). Ponadto zaobserwowano zjawisko „mechanochemicznej aktywacji” mieszaniny reakcyjnej polegającej na zainicjowaniu reakcji w młynie kulowym przez krótkie utarcie substratów, a następnie pozostawieniu układu reakcyjnego bez działania bodźców zewnętrznych przez kilka godzin aż do zakończenia reakcji. Otrzymano w ten sposób MOF  $\text{Cu}(\text{ina})_2$  z wysoką wydajnością w czasie 10 min. Dla porównania poprzednio wykorzystywana metoda solwotermalna wymagała użycia wysokiej temperatury (180 °C) i długiego czasu jej utrzymania (48 godzin).



Rysunek 2.15. Schemat reakcji otrzymywania porowatego materiału  $\text{Cu}(\text{ina})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

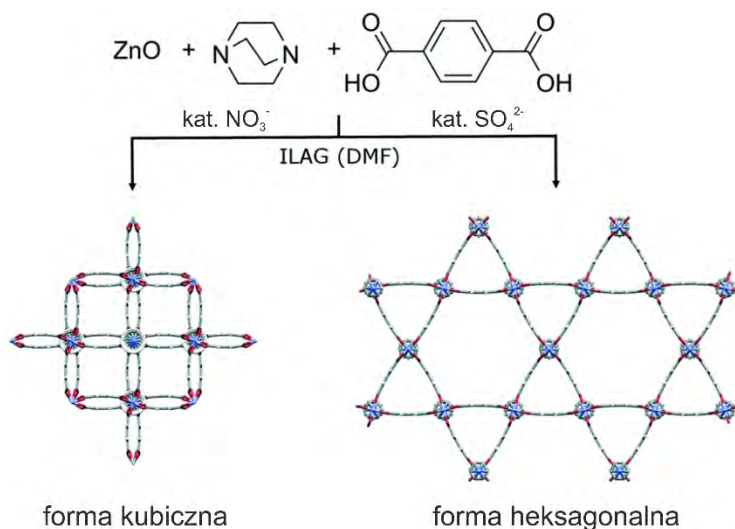
Przełomowe badania w mechanochemicznej syntezie materiałów typu MOF przeprowadził w 2009 roku Friščić z zespołem.<sup>[60]</sup> Wykorzystując metodę LAG wykazał, że nierozpuszczalny tlenek cynku może być z powodzeniem wykorzystywany w syntezie

materiałów typu MOF jako prekursor jonów  $Zn^{2+}$ . Do badań użyto kwasu fumarowego, etanolu i wody. W zależności od stechiometrii użytej w syntezie otrzymano szereg polimerów koordynacyjnych o zróżnicowanej topologii, jedno-, dwu-, i trójwymiarowych (Rysunek 2.16). Podkreślono nie tylko uniwersalność tlenku cynku jako prekursora, ale i niebagatelny wpływ wody na formowanie się polimerów koordynacyjnych cynku.



Rysunek 2.16. Schemat reakcji tlenku cynku z kwasem fumarowym, przy zastosowaniu różnych cieczy wspomagających w metodzie LAG.

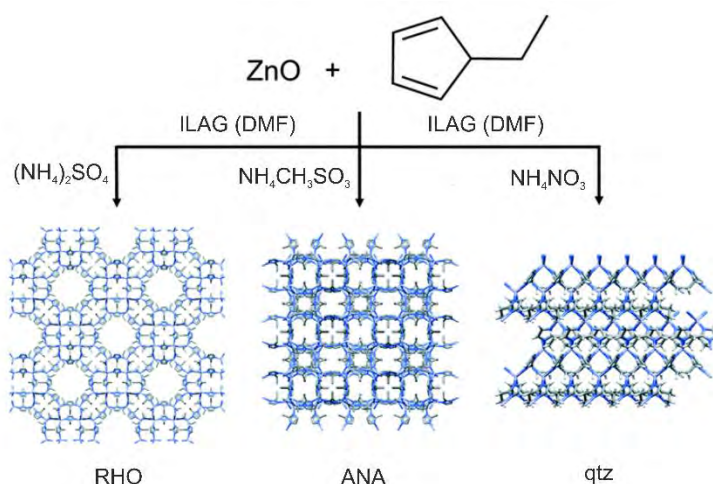
Kontynuacja badań nad wykorzystaniem ZnO jako prekursora z użyciem kwasu tereftalowego i 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO) przyniosła zaskakujące efekty. Odkryto, że dodatek małej ilości (rzędu kilku procent molowych) substancji jonowej, w tym przypadku soli nieorganicznej, może prowadzić do zupełnie różnych topologii produktu. W przypadku wprowadzenia do układu reakcyjnego jonów  $NO_3^-$  otrzymano



Rysunek 2.17. Sterowanie topologią sieci krystalicznej materiału MOF przez zastosowanie metody ILAG.

materiał  $Zn_2(BDC)_2(DABCO)$  w formie sieci kubicznej (kratownicy kwadratowej), a z użyciem jonów  $SO_4^{2-}$  - sieci heksagonalnej typu Kagome (Rysunek 2.17).<sup>[61]</sup>

Dalsze badania dowiodły, że dodatek substancji jonowej może być przydatny również w konstruowaniu sieci porowatych typu ZIF.<sup>[62]</sup> Friščić wykazał, że w wyniku niewielkiego dodatku nieorganicznej soli amoniowej do układu reakcyjnego składającego się z ZnO etyloimidazolu i niewielkiego dodatku DMF, układ ten zmierza w stronę trzech różnych topologicznie produktów. W przypadku użycia soli amoniowych –  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4MeSO_3$  i  $(NH_4)_2SO_4$  otrzymano z wydajnością niemalże ilościową materiały typu ZIF o topologiach zeolitów kolejno:  $\beta$ -kwarcu (qtz), analcymu (ana) i rho (Rysunek 2.18). Ponadto zaobserwowano, że reakcja między ZnO i pochodną imidazolu może zachodzić w obecności wyłącznie soli amoniowej, bez użycia cieczy pomocniczej jaką był w poprzednich eksperymentach DMF. Tak np. otrzymano materiał ZIF o topologii sodalitu (SOD) używając układu reakcyjnego ZnO/metyloimidazol i  $NH_4NO_3$  lub  $NH_4MeSO_3$ . Prowadzono również prace z dodatkiem innych soli nieorganicznych takich jak  $KNO_3$  czy  $K_2SO_4$ , jednak sole potasowe okazały się znacznie mniej skuteczne niż amoniowe. Stwierdzono więc, że synteza materiałów typu ZIF tą metodą może być powiązana z kwasowo-zasadowymi właściwościami jonów  $NH_4^+$ , a reakcjom towarzyszył charakterystyczny zapach uwalnianego amoniaku. Deprotonację a zarazem udział grup  $NH_4^+$  w mechanizmie potwierdzono techniką spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego  $^{15}N$  NMR.

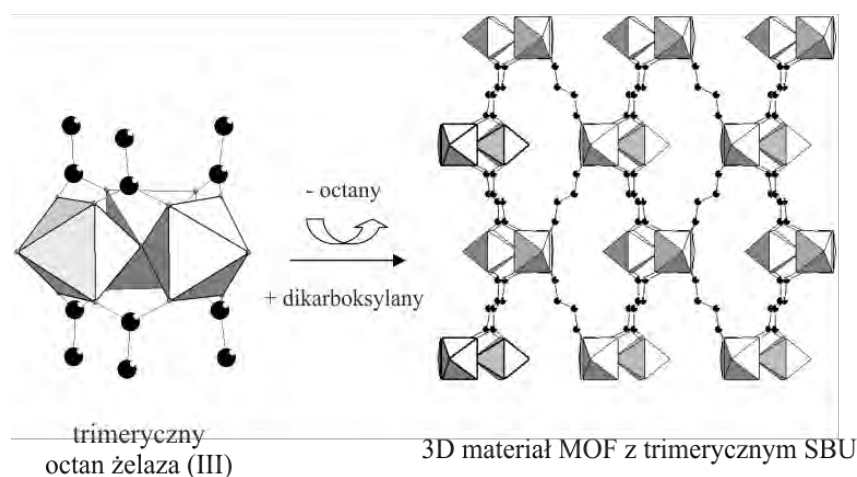


Rysunek 2.18. Sterowanie topologią sieci krystalicznej materiału ZIF przez zastosowanie metody ILAG.

### 2.1.3. Wykorzystanie molekularnych klasterów metalicznych jako prekursorów do syntezy materiałów MOF

W materiałach porowatych typu MOF wieloatomowe klasterki metaliczne stanowią znakomitą większość jednostek budulcowych SBU aniżeli proste jednoatomowe centra metaliczne. Zaprojektowanie molekularnych jednostek budulcowych, które mają uprzednio zdefiniowany rdzeń będący prekursorem węzła materiału MOF, może zarówno pomóc w racjonalnym projektowaniu tych materiałów jak i uczynić ich syntezę prostszą, czystsza i bardziej ekonomiczną. Takie podejście jest w gruncie rzeczy istotą koncepcji inżynierii kryształów i zostanie omówione szerzej w tym rozdziale.

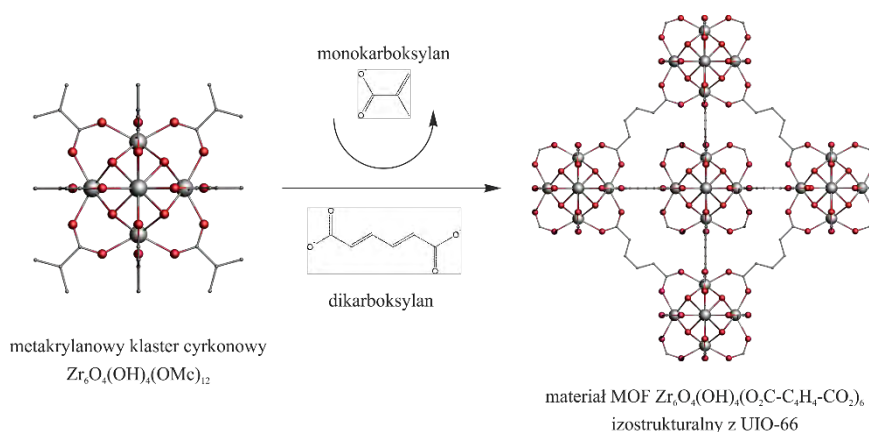
Do nielicznych i jednych z pierwszych przypadków wykorzystania klasterów metalicznych jako prekursorów węzłów MOF należy zaliczyć badania Féreya. Na przykład w przypadku reakcji solwotermalnej trinuklearnego octanu żelaza (III) z kwasem fumarowym, bądź z kwasem *trans,trans*-mukonowym z dodatkiem wodorotlenku sodu jako zasady w środowisku wodno-metanolowym otrzymano kolejno materiały MIL-88 i MIL-89 (Rysunek 2.19).<sup>[63]</sup>



Rysunek 2.19. Schemat otrzymywania materiałów typu MOF z trimerycznego octanu żelaza (III) z zachowaniem budowy rdzenia metalicznego.

Innym przykładem jest wykorzystanie jednostek oksocykonowych w syntezie materiału UiO-66.<sup>[64]</sup> Heksanuklearny klaster  $Zr_6O_4(OH)_4(OMc)_{12}$  ( $OMc$  = anion metakrylanowy) zsyntezowano poprzez prostą reakcję propoksydanu cyrkonu (IV) z kwasem metakrylowym a następnie wykorzystano w solwotermalnej reakcji z kwasem tereftalowym w środowisku dimetyloformamidu (DMF). Otrzymany materiał UiO-66 charakteryzował się powierzchnią właściwą zbliżoną do uprzednio raportowanej

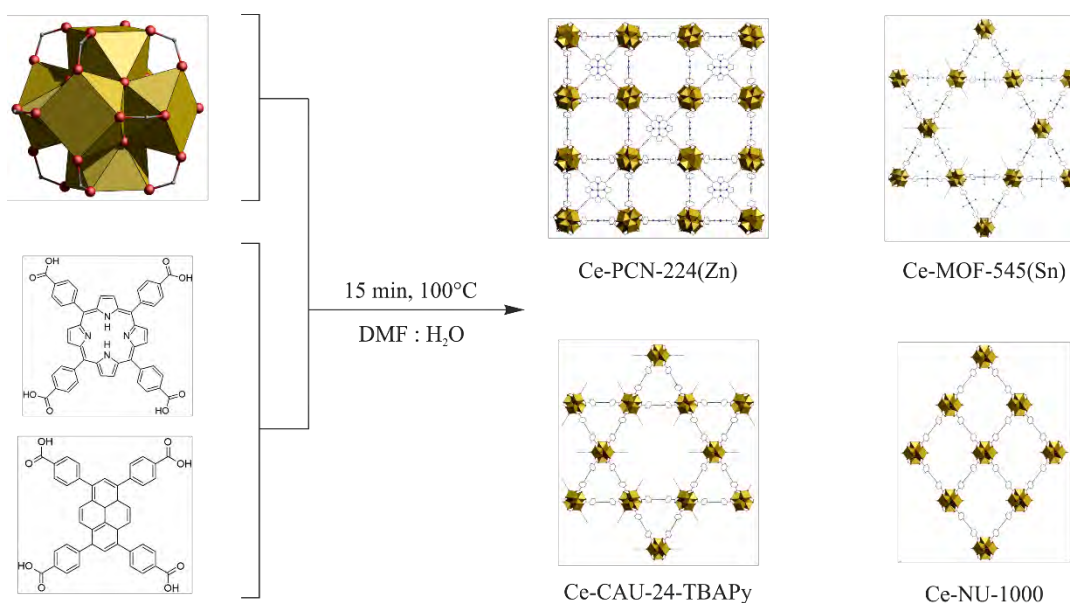
w literaturze ( $S_{\text{BET}} = 905 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Ciekawe wyniki uzyskano używając kwasu *trans,trans*-mukonowego zamiast tereftalowego. Próby otrzymania krystalicznego materiału z chlorku cyrkonu (IV) i kwasu *trans,trans*-mukonowego nie powiodły się. Zastosowanie klastera  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OMc})_{12}$  jako źródła węzła sieci umożliwiło otrzymanie krystalicznego materiału, który za pomocą metod dyfraktometrii proszkowej zidentyfikowano jako izostrukturnalny w stosunku do materiału UiO-66 (Rysunek 2.20).



Rysunek 2.20. Otrzymywanie alifatycznego analogu materiału UiO-66.

Kolejnym przykładem jest praca Mertensa, który badał formowanie się analogów materiału MOF-5 z użyciem klasterów o rdzeniu typu  $\text{M}_4\text{O}(-\text{COO})_6$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Be}, \text{Co}$ ) jako prekursorów w syntezie rozpuszczalnikowej, z wykorzystaniem opracowanej wcześniej przez Féreya metody „SBU controlled approach”.<sup>[65]</sup> Wychodząc z oksokarboksylanu cynku  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{OAc})_6$  i berylu  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OAc})_6$  w solwotermalnych reakcjach z zastosowaniem aprotycznych rozpuszczalników DMF i dietyloformamidu (DEF) autorzy otrzymali materiały MOF-5(Zn) i MOF-5(Be) z wartościami powierzchni właściwych BET wynoszącymi kolejno  $3235 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  i  $3289 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . W przypadku analogu kobaltowego MOF-5(Co) do syntezy wykorzystano znany klaster oksopiwalowy  $\text{Co}_8(\mu_4\text{-O})_2(\text{OPiv})_{12}$ , w którego dimerycznej budowie można wyróżnić dwie jednostki  $\text{Co}_4\text{O}(-\text{COO})_6$ . Analiza PXRD (ang. Powder X-Ray Diffraction) otrzymanego materiału potwierdziła jego izostrukturnalność z materiałem MOF-5, a analiza izotermy BET wykazała dużą powierzchnię właściwą wynoszącą  $3117 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Autor również słusznie zauważył, że koncepcja kontrolowanego użycia molekularnych klasterów jako jednostek budulcowych materiałów typu MOF jest niejako najbliższą koncepcji inżynierii kryształów i w przyszłości pozwoli na budowanie nowych struktur w oparciu o gotowe jednostki budulcowe. Nie mniej, jak pokazały badania każda z tych reakcji jest nadal unikalna i wymaga optymalizacji warunków.

Interesującym przykładem wykorzystania tej strategii dla materiałów typu MOF nieosiągalnych klasycznymi metodami solwotermalnymi są prace Vosa nad układami zawierającymi klastery cerowe (IV).<sup>[66]</sup> Jon ceru na +4 stopniu utlenienia jest silnym utleniaczem i w środowisku reakcyjnym ulega redukcji do jonu  $Ce^{3+}$ , co praktycznie uniemożliwia użycie jego soli jako prekursora materiału MOF w którym chcemy zachować ten stopień utlenienia ceru. Vos zaproponował użycie znanego wcześniej klastera ceru (IV) stabilizowanego glicyną  $Ce_6O_4(OH)_4(Gly)_8(NO_3)_4(H_2O)_6Cl_8 \cdot 8H_2O$ , w którym rdzeń metaliczny przypomina układy cyrkonowe występujące w materiałach UiO-66. Wykorzystując wspomniany klaster jako prekursor zsyntezował i scharakteryzował dwa nowe analogi UiO-66: Ce-UiO-66-Muc (Muc = anion kwasu *trans,trans*-mukonowego) i Ce-UiO-66-CDC (CDC = anion kwasu *trans*-1,4-cykloheksanodikarboksylowego) oraz cztery cerowe analogi materiałów MOF o dobrze znanych topologiach: Ce-PCN-224(Zn), Ce-MOF-545(Sn), Ce-CAU-24-TBAPy i Ce-NU-1000 (Rysunek 2.21). Wszystkie reakcje zostały przeprowadzone w środowisku wodnym w temperaturze 100 °C, co dowodzi prostoty i uniwersalności tej metody.

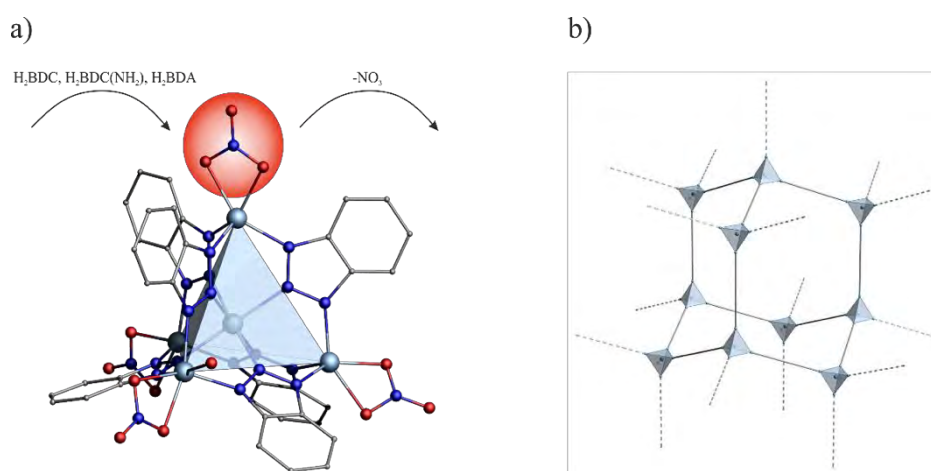


Rysunek 2.21. Różnorodność struktur materiałów MOF otrzymanych z klastera ceru (IV) stabilizowanego glicyną.

Dietzel z kolei znalazł zastosowanie dla również wcześniej znanego dodekaedrycznego klastera cyrkonowego  $Zr_{12}O_8(OH)_8(OAc)_{24}$ .<sup>[67]</sup> Klaster ten można rozpatrywać jako dimer utworzony z dwóch jednostek  $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$  połączonych czterema mostkami karboksylanowymi. Częściowa wymiana grup octanowych na kwas 4,4',4''-tris(4-karboksyfenylo)fosfinowy ( $H_3tpp$ ) pozwoliła na uzyskanie nowej unikalnej

struktury MOF o wzorze  $[\text{Zr}_{12}\text{O}_8(\text{OH})_8(\text{OAc})_{18}(\text{tpp})_2] \cdot 4\text{AcOH} \cdot n\text{solvent}$  z zachowaniem metalicznego rdzenia wyjściowego prekursora jako węzła sieci. Bardziej wyczerpujące podstawienie ligandów octanowych w prekursorze kwasem bifenylo-4,4'-dikarboksylowym prowadziło do degradacji jednostki  $\text{Zr}_{12}$  do jednostki  $\text{Zr}_6$  i utworzenia znanego już materiału UiO-67.

Interesujący przypadek wykorzystania klastra jako prekursora węzła MOF przedstawił Wang i współpracownicy.<sup>[68]</sup> Pentanuklearny klastery cynkowy o budowie tetraedrycznej  $\text{Zn}_5(\text{btz})_6(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})$  (btz = anion benzotriazolowy) posiada cztery skoordynowane do atomów cynku ligandy azotanowe w pozycjach aksjalnych. Tetraedryczne rozmieszczenie ligandów azotanowych pozwalało przypuszczać, że w przypadku ich wymiany na ligandy dikarboksylowe utworzy się sieć krystaliczna o strukturze diamentu (Rysunek 2.22). Dobre rozpoznanie możliwości geometrycznych węzła sieci pozwoliło na otrzymanie zgodnie z oczekiwaniami trzech nowych krystalicznych materiałów MOF:  $[\text{Zn}_5(\text{btz})_6(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{DMA}$ ,  $[\text{Zn}_5(\text{btz})_6(\text{NH}_2\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{DMA}$  i  $[\text{Zn}_5(\text{btz})_6(\text{bpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5} \cdot 10\text{DMA}$  o różnym stopniu interpenetracji struktur.



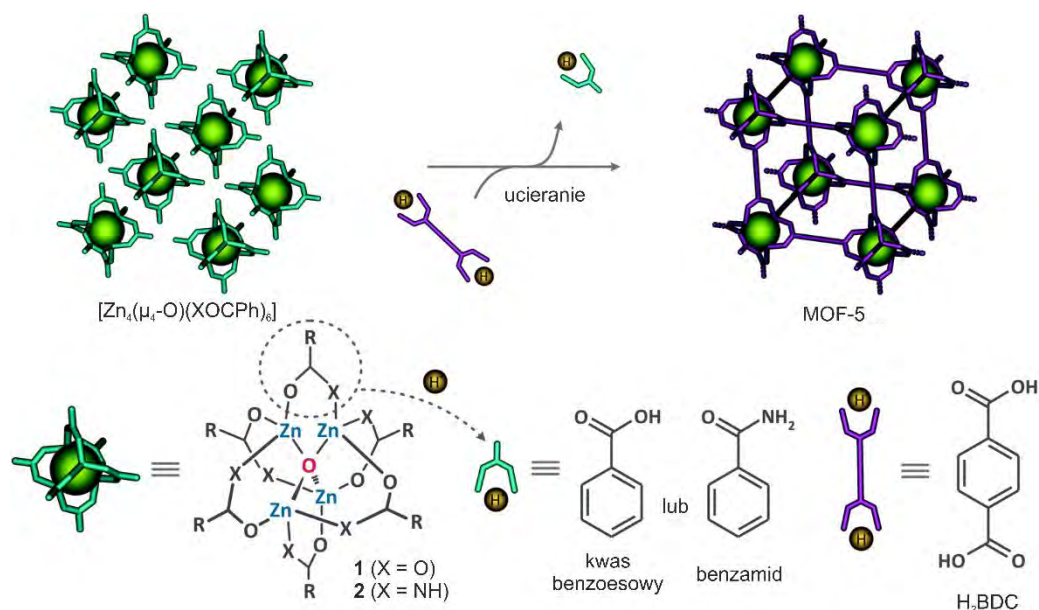
Rysunek 2.22. a) budowa molekularna klastra cynkowego  $\text{Zn}_5(\text{btz})_6(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})$ , b) pojedyncza sieć krystaliczna materiału utworzonego poprzez wymianę ligandów azotanowych na dikarboksylowe.

Przedstawione w tym rozdziale przykłady dotyczą rozpuszczalnikowych metod otrzymywania materiałów MOF z użyciem molekularnych prekursorów metalicznych. Z kolei niewiele jest doniesień literaturowych opisujących wykorzystanie tych prekursorów na drodze przemian mechanochemicznych. Ze względu na charakter pracy wyodrębniono metody mechanochemiczne i opisano je bardziej szczegółowo w następnym Rozdziale (Rozdział 2.1.3.1).



### 2.1.3.1. Metaliczne klustery molekularne jako prekursorzy w mechanochemicznej syntezie materiałów typu MOF

W poprzednim Rozdziale opisano strategię konstruowania materiałów MOF, której istotą jest połączenie molekularnych prekursorów SBU poprzez wymianę ich terminalnych ligandów na łączniki wielofunkcyjne. Metody syntetyczne zastosowane w omówionych przykładach polegają głównie na zastosowaniu wysokowrzących rozpuszczalników i wysokich temperatur. Wraz ze zwróceniem się chemii materiałów MOF w kierunku czystszych, prostszych i bardziej wydajnych metod syntezy uwagę naukowców przyciągnęła metoda mechanochemiczna. Ogromny potencjał tej metody w syntezie MOF wykorzystującej molekularne jednostki budulcowe został dostrzeżony w 2015 roku przez zespół prof. Lewińskiego.<sup>[69]</sup> Przeprowadził on pionierskie badania wykorzystując klustery oksocynkowe z rdzeniem typu  $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$  do syntezy archetypowego materiału MOF-5 stosując metodę SMART (SBU-based Mechanochemical Approach for pRecursors Transformation), której graficzną interpretację pokazano na Rysunku 2.23.

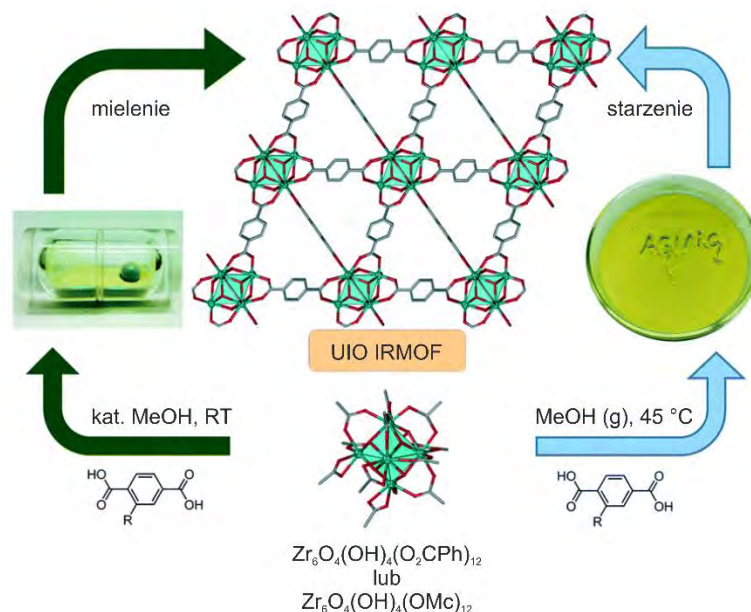


Rysunek 2.23. Graficzna interpretacja mechanochemicznej syntezy materiałów MOF za pomocą metody SMART.

Badania z wykorzystaniem ZnO jako prekursora węzła metalicznego w mechanochemicznej syntezie MOF-5 nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Wynikiem stechiometrycznej reakcji pomiędzy ZnO i kwasem tereftalowym był tereftalan cynku, co potwierdziła analiza proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej PXRD mieszaniny poreakcyjnej. Wstępne próby syntezy mechanochemicznej z użyciem klastera

podjęto wykorzystując dobrze znany klaster oksocynkowy stabilizowany ligandami benzoesanowymi  $Zn_4O(O_2CPh)_6$ , czego wynikiem było otrzymanie metodą LAG krystalicznego materiału MOF-5<sub>1</sub> w czasie 60 minut. Użycie klastera stabilizowanego anionami benzamidowymi  $Zn_4O(HNOCPH)_6$  pozwoliło na wyeliminowanie rozpuszczalnika ze środowiska reakcji (*neat grinding*) oraz skróciło czas prowadzenia reakcji do 30 min (MOF-5<sub>2</sub>). Powierzchnie właściwe otrzymanych materiałów wynosiły dla MOF-5<sub>1</sub> i MOF-5<sub>2</sub> odpowiednio 1831 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> i 2345 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Obserwacje, z których wynika że benzamidowa pochodna łatwiej reaguje z kwasem tereftalowym stały się podstawą do stwierdzenia, iż siłą napędową reakcji układów oksocynkowych wobec kwasów karboksylowych jest równowaga kwasowo-zasadowa.

Badania prof. Lewińskiego przyczyniły się do wzrostu zainteresowania wykorzystaniem mechanochemii do „blokowej” syntezy materiałów typu MOF. Rok później Friščić i Farha zainspirowani tą metodą zaproponowali analogiczny proces syntezy materiału UiO-66 i UiO-66-NH<sub>2</sub> z wykorzystaniem monokarboksylianowych klasterów cyrkonowych o rdzeniu  $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$  (Rysunek 2.24).<sup>[70]</sup> Reakcja pomiędzy  $Zr_6O_4(OH)_4(O_2CPh)_{12}$  i kwasem tereftalowym w stechiometrii 1:6 bez użycia rozpuszczalnika nie przyniosła spodziewanych rezultatów nawet po 90 minutach mielenia. Dodatek niewielkiej ilości DMF do reakcji w tym samym układzie spowodował zanik na dyfraktogramie proszkowym mieszaniny poreakcyjnej refleksów pochodzących zarówno od prekursora cyrkonowego, jak i kwasu tereftalowego, oraz pojawienie się refleksów charakterystycznych dla materiału UiO-66. Znaczne poszerzenie refleksów wskazywało na niską krystaliczność uzyskanego materiału. Użycie alternatywnego prekursora o analogicznym rdzeniu stabilizowanego anionami kwasu metakrylowego  $Zr_6O_4(OH)_4(OMc)_{12}$  nie poprawiło jakości otrzymanego materiału. Jednak ten klaster okazał się najlepszym prekursorem przy zastosowaniu metody LAG z metanolem, pozwalając otrzymać w skali 3 gramów bardzo dobrej jakości krystaliczny materiał o powierzchni właściwej BET wynoszącej  $S = 1020 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . W podobny sposób otrzymano aminową pochodną UiO-66-NH<sub>2</sub>. Naukowcy na tych samych przykładach równolegle wskazali na skuteczność innej niekonwencjonalnej metody syntezy materiałów MOF – przyspieszonego starzenia (ang. *accelerated aging*). Polega ona na krótkim wymieszaniu dobrze rozdrobnionych substratów i wystawieniu takiej mieszaniny na działanie temperatury lub/i odpowiedniej atmosfery par rozpuszczalnika.

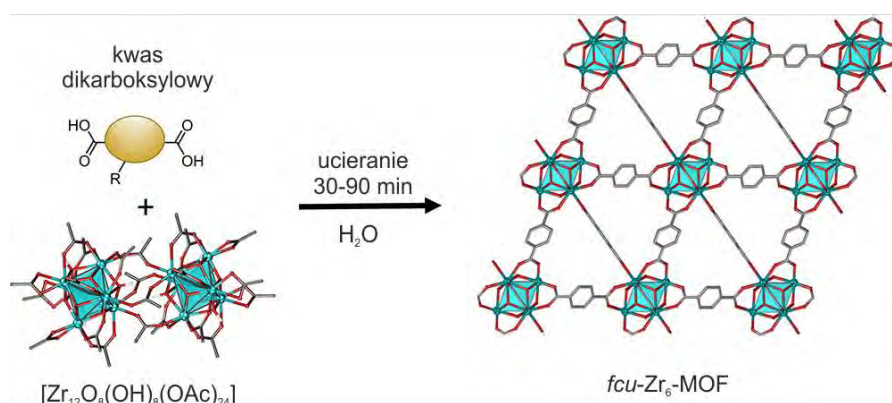


Rysunek 2.24. Otrzymywanie materiału UiO-66 i UiO-66-NH<sub>2</sub> metodą mechanochemiczną, oraz przyspieszonego starzenia w parach rozpuszczalnika.

Poprzez modyfikację powyższego przykładu Shieh i współpracownicy otrzymali w 2017 roku hydrofobową formę cyrkonowego materiału MOF typu UiO-66 w którym zastosowano perfluorowany anion kwasu tereftalowego H<sub>2</sub>BDC-F<sub>4</sub> jako łącznik organiczny.<sup>[71]</sup> Materiał UiO-66-F<sub>4</sub> otrzymano w ciągu zaledwie kilku minut w wyniku reakcji mechanochemicznej z użyciem czystej wody jako cieczy wspomagającej. Otrzymany materiał charakteryzował się prawie trzykrotnie większym kątem zwilżania w porównaniu do UiO-66.

Materiały MOF zawierające w swojej budowie SBU typu Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(-COO)<sub>12</sub> stały się obiektem bardzo intensywnych badań ze względu na swoją wyjątkową i niespotykaną stabilność wobec wody i niskiego pH. W pewnym momencie stało się wręcz pewne, że to ta klasa cyrkonowych materiałów MOF najprędzej znajdzie zastosowanie tam, gdzie konieczna jest odporność na te ekstremalne dla innych materiałów MOF warunki. Dlatego zoptymalizowanie wydajnej, ekonomicznej i ciągłej syntezy na większą skalę było kwestią czasu. W 2018 roku Friščić i Farha opracowali metodę otrzymywania czterech materiałów o topologii *fcu*: UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, MOF-801 i MOF-804, wykorzystując znaną już w produkcji materiałów MOF metodę mechanochemiczną z użyciem ekstrudera (Rysunek 2.25).<sup>[72]</sup> W poprzednich przykładach podanych w tym rozdziale jako prekursor węzła stosowano klaster cyrkonowy stabilizowany anionami kwasu metakrylowego. W trakcie syntezy materiału MOF kwas metakrylowy był produktem ubocznym, który następnie usuwano na drodze aktywacji materiału. Niemniej jednak nawet niewielkie ilości kwasu

metakrylowego mają właściwości toksyczne, korozyjne, ponadto mogą polimeryzować w porach materiału wpływając na jego jakość. Aby wyeliminować szkodliwy kwas metakrylowy zwrócono się ku octanowej pochodnej klastera -  $Zr_{12}O_8(OH)_8(OAc)_{24}$ . Ta zmiana pozwoliła poraz pierwszy otrzymać wspomniane materiały metodą LAG używając jako cieczy wspomagającej wyłącznie wodę. Metoda ta jest skalowalna do 10 g produktu przy użyciu młyna planetarno-kulowego, a produkcja ciągła pokazana na przykładzie UiO-66-NH<sub>2</sub> pozwala wyprodukować około 1,4 kg materiału na godzinę. Klaster  $Zr_{12}O_8(OH)_8(OAc)_{24}$  zastosowano również w mechanochemicznej syntezie materiałów UiO-67 i NU-901 otrzymując metodą *neat grinding* bardzo wysokiej jakości krystaliczne materiały o wysokich powierzchniach właściwych (do 2250 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>).<sup>[73]</sup>



Rysunek 2.25. Otrzymywanie materiałów Zr-MOF o topologii *fcu*.

Mechanochemiczna synteza z użyciem prekursorów molekularnych okazała się również dobrym narzędziem do kontroli topologii sieci krystalicznych. Polimorfizm w materiałach typu MOF jest zjawiskiem powszechnie znanym. Dobrym jego przykładem są materiały cyrkonowe oparte na SBU typu  $Zr_6O_4(OH)_4(-COO)_{12}$  i linkerze tetrakarboksyłanowym z wbudowanym makrocyclicznym pierścieniem porfirynowym (TCPP). Istnieje 6 różnych topologii w których ten układ krystalizuje, a ich rodzaj zależy od ilości wiązań, które węzeł tworzy z ligandami porfirynowymi. Niestety otrzymanie pojedynczej fazy krystalicznej jest nadal wyzwaniem ze względu na konkurencyjne ścieżki reakcji prowadzące do faz krystalicznych o odmiennych topologiach.<sup>[74]</sup> Kontrola tego procesu w klasycznym ujęciu polega na sterowaniu dwoma parametrami: pH reakcji i stężeniem substancji pełniącej rolę „modulatora” reakcji – zazwyczaj kwasu monokarboksyłowego. Niedawno Użarević przedstawił badania, w których zademonstrował niezwykle prostą metodę kontroli zjawiska polimorfizmu wśród wspomnianych porfirynowych materiałów cyrkonowych.<sup>[75]</sup> Używając jako prekursorów

$Zr_6O_4(OH)_4(OMe)_{12}$  i  $Zr_{12}O_8(OH)_8(OAc)_{24}$  oraz odpowiednich cieczy wspomagających w procesie LAG (DMF, DEF, MeOH) otrzymano czyste fazy kubicznego materiału MOF-525 i heksagonalnego PCN-223. Ponadto, podczas analizy *in situ* PXRD zaobserwowano, że w reakcji z użyciem prekursora ocatowego w obecności MeOH faza krystaliczna MOF-525 była produktem przejściowym i szybko przekształcała się w fazę PCN-223.

Większość przytoczonych tutaj przykładów zastosowania klasterów molekularnych jako prekursorów materiałów typu MOF pochodzi z badań, których wyniki opublikowano w ostatnich trzech latach. Znaczący udział w sposobach syntezy wybranych MOF z klasterów molekularnych ma metoda mechanochemiczna. Wzrost zainteresowania tą ścieżką syntetyczną jest zapewne podyktowany jej wydajnością, ekonomicznością i potencjalną możliwością syntezy ciągłej za pomocą np. ekstrudera. Optymalizacje tych procesów pozwoliłyby zmniejszyć koszty i ilość produktów ubocznych, wszak właśnie cena produkcji materiałów MOF jest jednym z problemów w ich komercjalizacji. Jak dotąd pierwszy i jedyny komercyjny materiał na bazie materiału MOF - TruPick® służy do magazynowania i uwalniania 1-metylocyklopropenu – syntetycznego hormonu roślinnego stosowanego w celu spowolnienia dojrzewania owoców i zapobiegania ich przedwczesnemu zepsuciu.<sup>[76]</sup> Produkt ten zgodnie z informacją handlową jest otrzymywany na drodze syntezy mechanochemicznej bez użycia rozpuszczalnika.

#### 2.1.4. Heterometaliczne materiały typu MOF

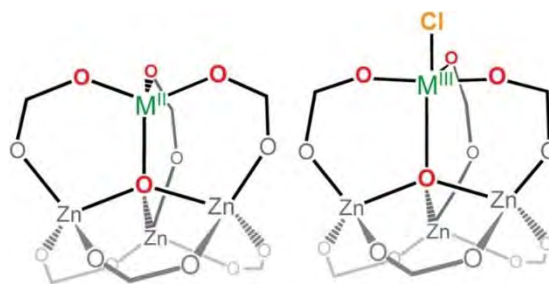
Materiały typu MOF posiadające w swojej budowie atomy różnych metali są tematem intensywnych badań od ponad dekady.<sup>[77]</sup> Inkorporacja jonów metali (głównie przejściowych) w sieci zdefiniowanego materiału MOF multiplikuje potencjalne zastosowania w wielu dziedzinach, m.in. w szeroko pojętej energetyce, katalizie,<sup>[78]</sup> materiałach luminescencyjnych,<sup>[79]</sup> sensorach,<sup>[80]</sup> czy sorpcji gazów.<sup>[81]</sup>

Heterometaliczne materiały MOF można podzielić na dwie grupy, w zależności od ułożenia kationów metali w sieci krystalicznej. Pierwszą grupę stanowią materiały MOF w których heterometaliczność wywodzi się z zastosowania do syntezy metaloligandów jako łączników organicznych. Druga grupa to materiały zbudowane z rdzeni zawierających co najmniej dwa różne kationy metali. Ponieważ część badań własnych niniejszej rozprawy jest poświęcona syntezie heterobimetalicznych prekursorów

rdzeni materiałów MOF, szczególną uwagę w części literaturowej rozprawy poświęcono tej drugiej grupie materiałów.

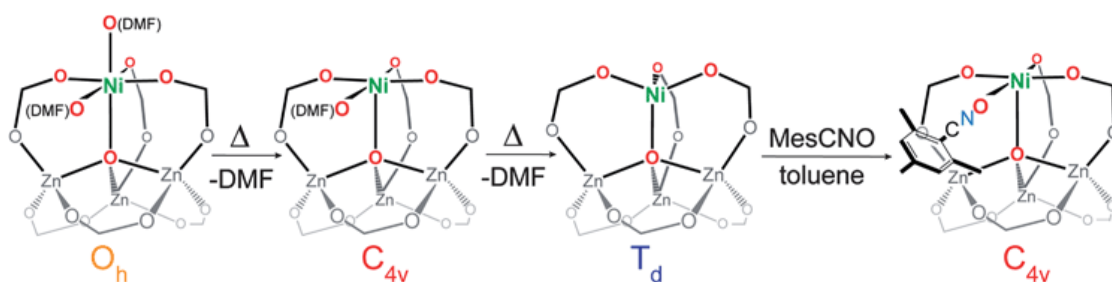
Materiały MOF o heterometalicznych rdzeniach możemy podzielić pod względem metod ich syntezy: na otrzymane przez postsyntetyczne modyfikacje polegające na wymianie jonów metali w uprzednio zdefiniowanych materiałach MOF, oraz na te zsyntezowane metodami typu one-pot. Pierwsza metoda polega na transmetalacji węzła metalicznego poprzez immersję uprzednio zsyntezowanego materiału w roztworze jonów, które mają zostać inkorporowane w sieci krystalicznej.<sup>[82]</sup> Pionierskie badania przeprowadzili Dincă i Long, którzy po raz pierwszy przedstawili rozpuszczalnikową strategię wymiany kationów w materiale  $Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8(CH_3OH)_{10}]_2$  przez chlorki metali:  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Li^+$ .<sup>[83]</sup> Synteza materiałów była procesem długotrwałym (około miesiąca) i skutkowała różnym stopniem podstawienia manganu w sieci krystalicznej. Otrzymane izostrukuralne materiały wykazywały się różną zdolnością adsorpcji wodoru, co zostało powiązane z promieniami jonowymi i siłą wiązania  $H_2$  do centrów metalicznych. Ilościowe podstawienie kationów opisał Kim na przykładzie podobnego topologicznie materiału  $Cd_{1.5}(H_3O)_3[(Cd_4O)_3(HETT)_8] \cdot 6H_2O$ .<sup>[84]</sup> W tym przypadku zaobserwowano niemal całkowite w ciągu kilku godzin (całkowite w ciągu 2 dni) podstawienie jonów  $Cd^{2+}$  jonami  $Pb^{2+}$  z zachowaniem struktury krystalicznej materiału wyjściowego.

Ciekawe wyniki badań z użyciem archetypowego materiału MOF-5 przedstawił Dincă.<sup>[85]</sup> Transmetalacja w materiałach które otrzymał zachodziła w różnym stopniu i powodowała powstawanie nietypowych sposobów koordynacji wstawianego metalu. Do tetraedrycznego rdzenia MOF-5 wprowadzono metale dwuwartościowe ( $M^{2+}$ -MOF-5,  $M = V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) jak i trójwartościowe ( $(Cl)M^{3+}$ -MOF-5,  $M = Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ), które przyjmowały geometrię pseudo-bipiramidy trygonalnej dopełnionej anionem chlorkowym (Rysunek 2.26). Warto wspomnieć, że użycie do syntezy soli trójwartościowych metali wraz z  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  nie prowadziło do otrzymania krystalicznych materiałów  $(Cl)M^{3+}$ -MOF-5, a więc opisana metoda jest unikalna do otrzymywania tego rodzaju materiałów.



Rysunek 2.26. Zmiana otoczenia koordynacyjnego metalu w węzle materiału MOF-5 przed (rysunek po lewej) i po (rysunek po prawej) wprowadzeniu  $M^{3+}$ ,  $M = Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}$ , metodą transmetalacji.

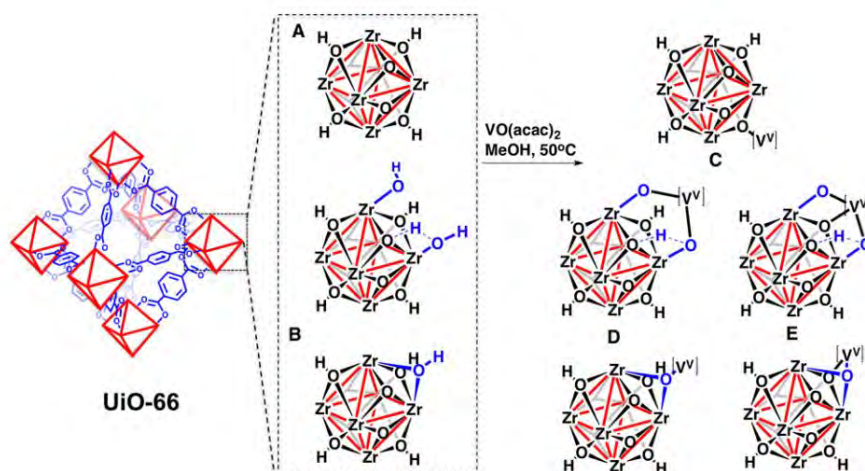
Również na przykładzie analogu MOF-5 Dincă opisał materiał  $(DMF)NiZn_3O(BDC)_6$ , zsyntezowany zarówno poprzez transmetalację jak i proste mieszanie soli  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  i  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .<sup>[86]</sup> Materiał posłużył jako związek modelowy do badania sposobu koordynacji niklu. Analiza struktury krystalicznej w ujęciu klasycznej teorii pola ligandów wskazała, że atom niklu  $Ni^{2+}$  w węzle metalicznym znajduje się w trójkleszczowym ligandzie  $[Zn_3O(BDC)_6]^{2-}$ , który jest silniejszy niż halogenki czy inne donorowe ligandy. Dogłębna analiza spektroskopowa zarówno procesu aktywacji jak i oddziaływania z zasadami Lewisa pozwoliła na identyfikację różnych sposobów koordynacji jonu niklu w węzle MOF (Rysunek 2.27).



Rysunek 2.27. Zmiany sposobu koordynacji niklu w kompleksie  $(DMF)_2NiZn_3O(BDC)_6$ .

Odmianą od poprzednich koncepcję wprowadzenia metalu w strukturę materiału MOF, ale nadal polegającą na postsyntetycznej modyfikacji, przedstawił zespół naukowców pod kierownictwem Nguyen'a, Hupp'a i Farhy.<sup>[87]</sup> Jeden z najbardziej obiecujących pod względem odporności termicznej i chemicznej cyrkonowy materiał UiO-66 został poddany reakcji z acetyloacetonianem wanadylu  $VO(acac)_2$ . W tym przypadku nie zaobserwowano transmetalacji jonów  $Zr^{2+}$  w węzle jonami  $V^{5+}$ , a metalację węzła materiału poprzez reakcję z grupami OH (stosunek V/Zr wynosił około  $0,1 \pm 0,01$ ). Proponowane sposoby połączenia jonów wanadu z węzłem cyrkonowym przedstawiono na

Rysunku 2.28. Materiał VUiO-66 wykazywał dobre właściwości katalityczne w reakcji dehydrogenacji cykloheksanu.



Rysunek 2.28. Po lewej: struktura materiału UiO-66 z ukazaniem węzłów metalicznych a) idealnych, b) zdefektowanych. Po prawej: c-e) prawdopodobne miejsca metalacji węzła acetyloacetonianem wanadylu.

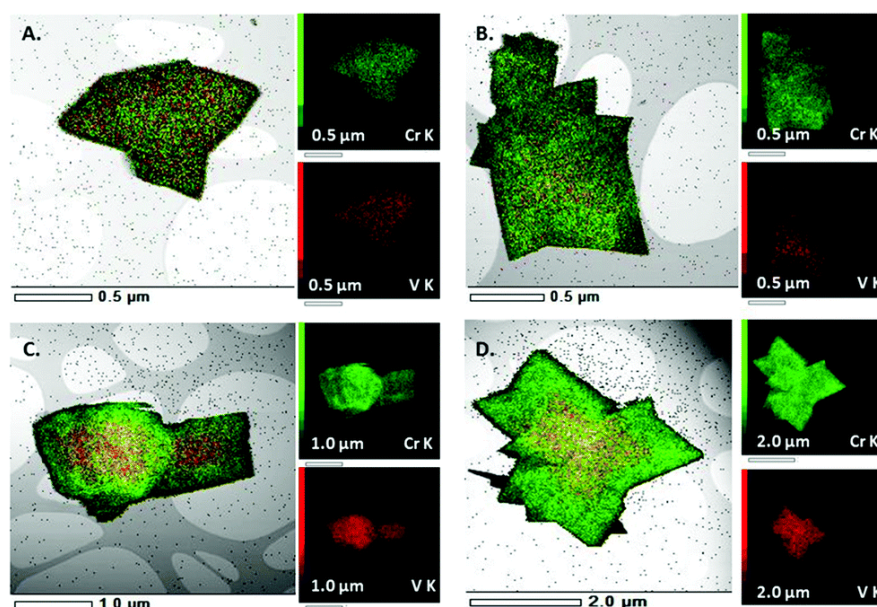
Postsyntetyczne podejście do konstruowania heterometalicznych struktur MOF otwiera drogę również do precyzyjnego pod względem ilościowym podstawienia wprowadzanym kationem metalu. Poprzez sterowanie czasem immersji kryształu i stężeniem roztworu zyskujemy kinetyczną kontrolę nad procesem, co umożliwia projektowanie struktur typu core-shell.<sup>[88]</sup>

Druga strategia syntezy materiałów MOF z heterometalicznym rdzeniem polega na użyciu dwóch lub więcej prekursorów metalicznych i przekształcaniu ich w reakcjach *in-situ*. Użycie takich wieloskładnikowych mieszanin jest bardzo proste, jednak ma pewne ograniczenia wynikające z termodynamiki danego procesu. Przeważnie strategia ta prowadzi do nieprzewidywalnej stechiometrii syntezowanego materiału MOF. Trudno też przewidzieć geometrię węzła, który będzie złożony z wielu różnych jonów metalicznych o różnych promieniach jonowych i zdolnościach koordynacyjnych. Problemem może również okazać się niehomogeniczność materiału i powstawanie lokalnie wyższych stężeń danego metalu w strukturze krystalicznej MOF.<sup>[89]</sup> Nie mniej metoda ta jest szeroko stosowana, ze względu na swoją prostotę.<sup>[90,91]</sup>

Interesującym przykładem wpływu metody syntezy i kontroli kinetyki procesu są badania Van Der Voort'a nad heterobimetalicznymi analogami MIL-53(Cr/V).<sup>[92]</sup> Te mieszane układy otrzymywano metodą syntezy solwotermalnej oraz za pomocą mikrofal. Analiza skaningowej mikroskopii elektronowej transmisyjnej z jasnym polem



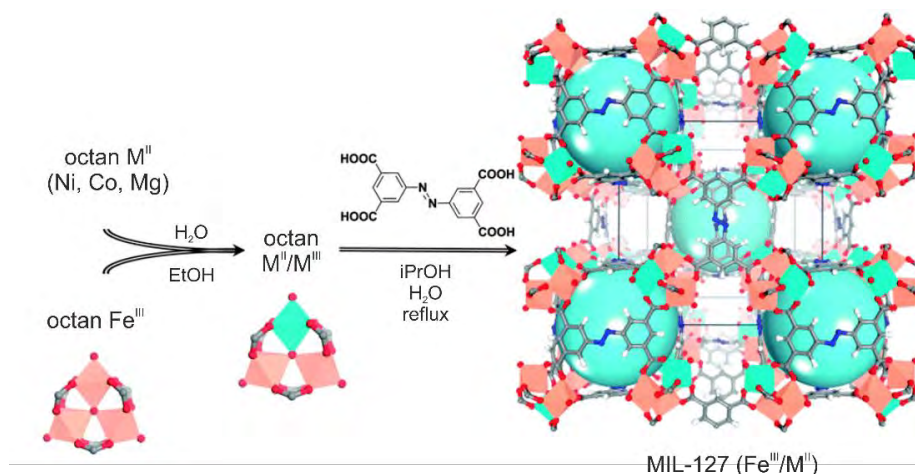
(BF-STEM) wraz ze spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii (EDX) wykazała, że synteza wspomagana mikrofalami doprowadziła do powstania struktury kryształu typu „egg yolk” składającego się głównie z mieszanego rdzenia MIL-53(Cr/V) otoczonego powłoką, która składała się w dużej mierze z czystego MIL-53(Cr). Z kolei dłuższa metoda solwotermalna indukowała powstawanie homogenicznej fazy MIL-53(Cr/V) (Rysunek 2.29). Autorzy zasugerowali, że to właśnie długi czas reakcji w przypadku syntezy solwotermalnej był kluczowym elementem, determinującym lepszą dyspersję metali.



Rysunek 2.29. Obrazy materiałów uzyskane techniką BF-STEM (Skaningowy transmisyjny mikroskop elektronowy z jasnym polem sprzężony ze spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii EDX) a,b) metoda solwotermalna, b,c) metoda mikrofalowa.

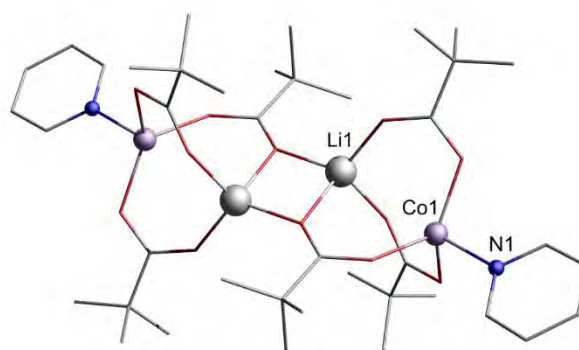
W myśl inżynierii kryształów, racjonalną ścieżką syntezy heterometalicznych materiałów typu MOF wydaje się być użycie odpowiednich i zdefiniowanych prekursorów molekularnych jako przyszłych węzłów metalicznych sieci MOF. W literaturze jest jednak bardzo niewiele przykładów zastosowania uprzednio zaprojektowanych heterometalicznych klasterów w syntezie tej klasy materiałów. Na przykład Serre opracował mieszane trinuklearne kompleksy octanowe o ogólnym wzorze  $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OAc})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (gdzie  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), które następnie wykorzystał do syntezy heterobimetalicznych analogów materiału MIL-127 (Rysunek 2.30).<sup>[93]</sup> Porównawcze próby z użyciem prostych soli tych metali w analogicznych stechiometriach prowadziły jedynie do otrzymania amorficznych faz bądź rekryształizacji linkera. Dla materiału MIL-127(Fe, Ni) przeprowadzono badania chemisorpcji tlenku węgla CO. W porównaniu do MIL-127(Fe) materiał ten wykazywał sześciokrotnie większą pojemność

sorpcyjną. Jej zwiększenie nie było jednak wielkim zaskoczeniem, ponieważ jest ona związana z powszechnym zjawiskiem oddziaływania typu  $\pi$ -backbonding pomiędzy metalami na drugim stopniu utlenienia a cząsteczkami nienasyconymi. Eksperyment miał pokazać jedynie możliwość nadania nowych funkcjonalności znanym materiałom z zastosowaniem tej nowatorskiej metody syntezy.



Rysunek 2.30. Otrzymywanie materiału MIL-127 z użyciem heterometalicznego prekursora.

Drugim, bardzo rzadkim przykładem racjonalnego wykorzystania bimetalicznych prekursorów molekularnych w syntezie materiałów typu MOF są badania Fedina.<sup>[94]</sup> Jako związek wyjściowy użyty został piwalanowy kompleks  $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ) (Rysunek 2.31) który można rozpatrywać jako dimer dwóch dinuklearnych jednostek  $\{\text{LiM}(\text{O}_2\text{CR})_3\}$  połączonych przez oddziaływania koordynacyjne Li-O.

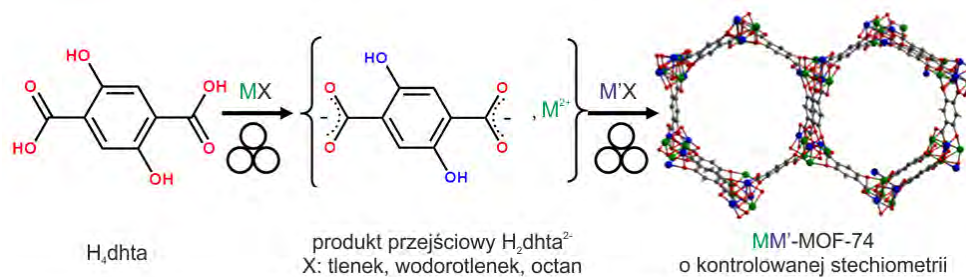


Rysunek 2.31. Struktura kompleksu  $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2$ .

Podstawienie ligandów piwalanowych przez ligandy trikarboksylanowe pochodzące od kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ) i kwasu 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowego ( $\text{H}_3\text{BTB}$ ) pozwoliło na uzyskanie dwóch typów polimerów koordynacyjnych, kolejno: polimeru 3D o strukturze  $\text{SrSi}_2$  gdy grupa

karboksylanowa była w tej samej płaszczyźnie co pierścień benzenowy i polimeru 2D typu „plaster miodu” gdy grupa karboksylanowa była zorientowana wobec płaszczyzny pierścienia benzenowego o około 90°. Syntezę przeprowadzano solwotermalnie w obecności aprotycznych polarnych rozpuszczalników: DMF, DMA (dimetyloacetamid), NMP (N-metylopirolidon). Otrzymano 9 nowych materiałów w których najwyższą wartość powierzchni właściwej BET miał materiał  $\text{LiZn}(\text{BTB})(\text{DMF})_2 \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $S = 688 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Materiał wykazywał ponadto ciekawe właściwości sensoryczne. Dodatek związków aromatycznych zawierających grupę nitrową, np. nitrobenzen, 4-nitro-m-ksylen czy 2,6-dimetylonitrobenzen powodował w widmie fotoluminescencji materiału batochromowe przesunięcie maksimum emisji o 200-215 nm. Na uwagę zasługuje również zdolność do selektywnej absorpcji gazów  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  i  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Kontynuacją tych badań była praca przedstawiająca wykorzystanie heterobimetalicznych prekursorów molekularnych o wzorze ogólnym  $\text{M}_2\text{Ln}(\text{piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ; piv = anion piwalanowy). Stosując tę samą metodologię co poprzednio zsyntezowano i scharakteryzowano serię pięciu izostrukuralnych materiałów MOF o wzorze  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{M}_2\text{Ln}(\text{dmf})_2(\text{ndc})_4] \cdot \text{DMF}$ .<sup>[95]</sup>

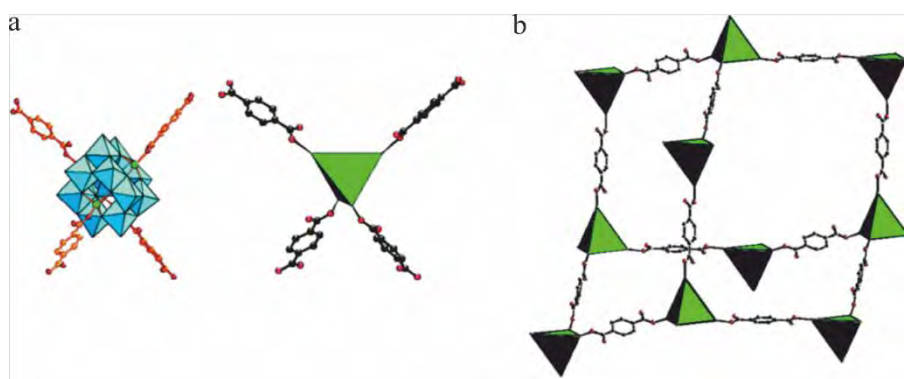
Odmienna koncepcja wykorzystująca syntezę mechanochemiczną została opisana przez Friščicia z 2019 roku. Przedstawiono w niej zastosowanie prostych polimerów koordynacyjnych metali Zn, Mg, Ni, Cu, Co, Cd itp. jako prekursorów w mechanochemicznej syntezie heterometalicznego materiału porowatego MOF-74.<sup>[96]</sup> Użycie zdefiniowanych prekursorów i prostych związków nieorganicznych (tlenków, wodorotlenków czy octanów metali) pozwoliło na dokładną kontrolę stechiometrii metali (1:1) w opisywanych materiałach (Rysunek 2.32).



Rysunek 2.32. Otrzymywanie bimetalicznego materiału MM'-MOF-74 o kontrolowanej stechiometrii.

Stosunkowo młodą grupą materiałów porowatych są tzw. ZCOFs (ang. Zeolite-like Cluster Organic Frameworks). Analogicznie do materiałów ZIF, materiały ZCOF zbudowane są z węzłów zdolnych do wiązania z linkerami organicznymi, np. bipyrydynami w geometrii tetraedrycznej z utworzeniem sieci o topologiach zeolitów. Różnica polega na

tym, że w materiałach ZIF rolę SBU pełnią pojedyncze jony metaliczne, a w przypadku ZCOF – wielometaliczne klaster. Materiały te wykazują szereg cech wspólnych z zeolitami, materiałami MOF i ZIF, jednak wartość dodaną stanowi tutaj zachowanie w materiale ZCOF właściwości pojedynczego klastra pełniącego rolę SBU.<sup>[97]</sup> Szczególną odmianą tych materiałów są te oparte na heterometalicznych SBU. Węzły mogą przyjmować budowę polioksometalanów (POM, ang. Polyoxometalates) jak np. w związku Z-POMOF1  $[n\text{-Bu}_4]_3[\text{PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4(\text{BDC})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Rysunek 2.33),<sup>[98]</sup> jak i klastery chalcogenkowych, np. w związku  $[\text{Cd}_6\text{Ag}_4(\text{SPh})_{16}](\text{bpe})_2$  (bpe = trans-1,2-bis(4-pirydy)eten).<sup>[99]</sup>



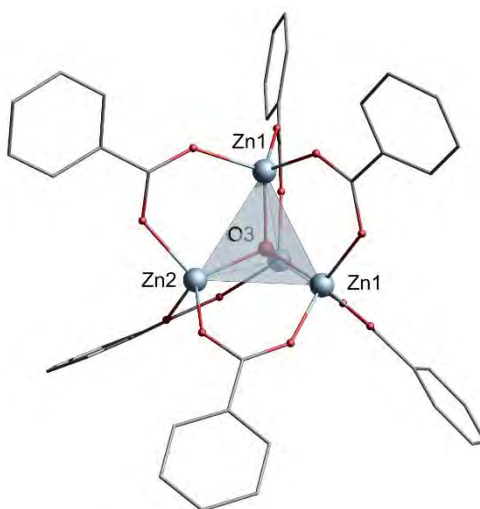
Rysunek 2.33. a) Schematyczne przedstawienie rdzenia materiału Z-POMOF1, b) Struktura krystaliczna materiału Z-POMOF1.

## 2.2. Klaster oksocynkowe jako potencjalne jednostki budulcowe materiałów typu MOF

Jak wspomniano w Rozdziale 2.1 przeglądu literaturowego, jedną z najbardziej popularnych klas materiałów MOF są te oparte na SBU typu  $\text{Zn}_4\text{O}(-\text{COO})_6$  i łącznikach karboksylanowych. Wśród nich możemy wyróżnić całą rodzinę materiałów IRMOF o strukturze kubicznej, jak i bardziej skomplikowane struktury tj. zbudowany z dwóch różnych łączników 2 i 3-karboksylanowych MOF-210, czy oparty na kwasie 1,3,5-benzenotrikarboksylowym MOF-177. Dogodnymi prekursorami SBU typu  $\text{Zn}_4\text{O}(-\text{COO})_6$  są kompleksy oksocynkowe, które z powodzeniem wykorzystano do syntezy tych materiałów porowatych (Rozdział 2.1.3.1). Poniżej przedstawiono przykłady modelowych struktur kompleksów oksocynkowych oraz metody ich syntezy. Następnie omówiono struktury wybranych kompleksów heterobimetalicznych, zawierających w swoim rdzeniu układy okso typu  $[\text{M}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$ , na budowę których składa się co najmniej jeden atom cynku.

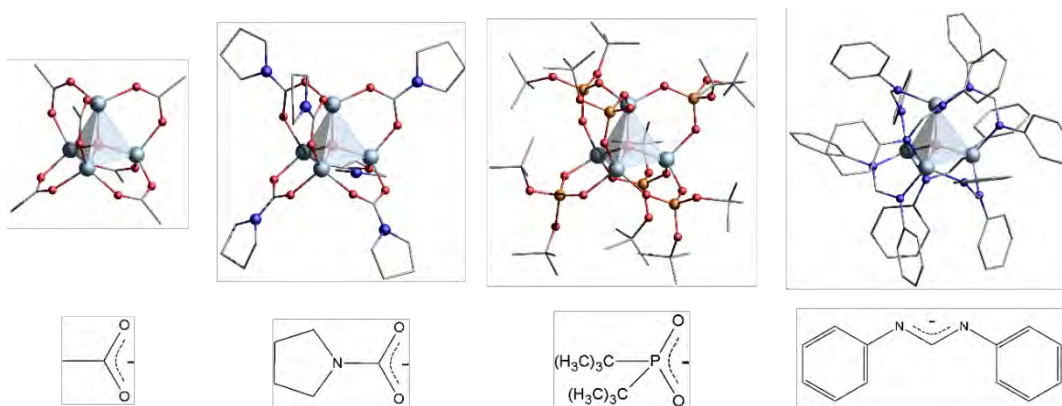
### 2.2.1. Struktura i budowa kompleksów oksocynkowych opartych na rdzeniu $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$

Klaster oksocynkowy zbudowany jest z centralnie zlokalizowanego anionu  $\text{O}^{2-}$  otoczonego przez cztery kationy  $\text{Zn}^{2+}$  tworzące tetraedryczny, sześćo-dodatni rdzeń  $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$  stabilizowany monofunkcyjnymi ligandami np. karboksylanowymi.<sup>[100]</sup> Każdy atom cynku ma otoczenie tetraedryczne i jest połączony z czterema atomami tlenu, w tym trzema pochodzącymi od kwasu karboksylowego i jednym z centralnie położonym anionem tlenkowym  $\text{O}^{2-}$ . Łącznie sześć stabilizujących ligandów organicznych wypełnia geometrię oktaedryczną. Przykładowy klaster oksocynkowy stabilizowany anionami kwasu benzoowego przedstawiono na Rysunku 2.34. Pierwsze wzmianki literaturowe o najprostszym klasterze oksocynkowym stabilizowanym kwasem octowym  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$  można znaleźć w publikacjach Auger z 1924.<sup>[101]</sup> Natomiast na określenie struktury krystalicznej tego związku trzeba było poczekać aż do 1954 roku.<sup>[102]</sup>



Rysunek 2.34. Struktura kompleksu  $\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CPh})_6$ .

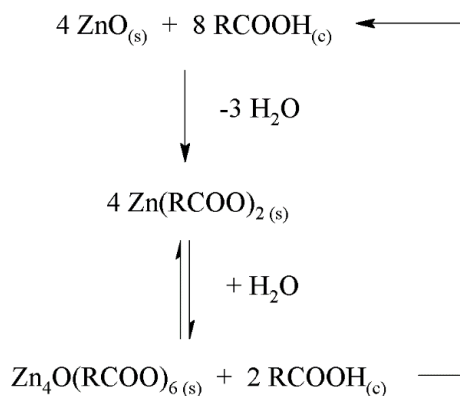
Najliczniejszą grupę anionów stabilizujących sześćo-dodatni rdzeń  $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$  stanowią aniony karboksylanowe, jednak istnieje szereg przykładów innych izomorficznych ligandów zdolnych do stabilizacji tego rdzenia np. fosforany,<sup>[103]</sup> amidy,<sup>[69]</sup> amidyny,<sup>[104,105]</sup> karbaminiany,<sup>[106]</sup> czy ketiminy.<sup>[107]</sup> Na Rysunku 2.35 przedstawiono przykładowe struktury kompleksów oksocynkowych stabilizowanych różnymi ligandami organicznymi oraz struktury ligandów stabilizujących.



Rysunek 2.35. Przykładowe struktury kompleksów oksocynkowych stabilizowanych anionami: (od lewej) octowym, karbaminianowym, fosforowym, amidynowym.

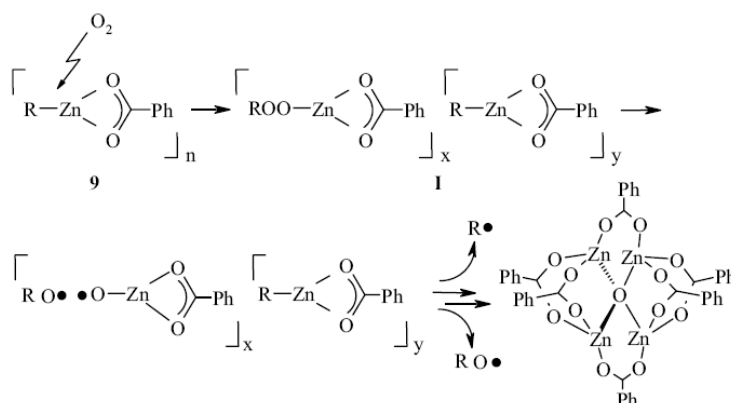
### 2.1.1.1. Synteza kompleksów oksocynkowych

Początkowo otrzymywanie kompleksów oksocynkowych zachodziło dość przypadkowo, stąd zaistniał spór wśród badaczy dotyczący pochodzenia anionu tlenkowego  $O^{2-}$  w cząsteczce. Istnieją dwie teorie na ten temat. Jedna z nich zakłada, że jon tlenkowy pochodzi z wody, która jest obecna w niektórych grupach ligandów. Jej źródłem mogą więc być niedokładnie odwodnione ligandy, które ze względu na swój polarny charakter tworzą z wodą silne wiązania wodorowe. Może to uniemożliwić dokładne oczyszczenie kwasu karboksylowego za pomocą klasycznych metod tj. destylacji czy krystalizacji. Badania nad reaktywnością kwasów karboksylowych z ZnO przeprowadzone w grupie Berkesi'ego wykazały, że obecność wody w tym układzie reakcyjnym odgrywa kluczową rolę.<sup>[108]</sup> Pierwszym etapem reakcji między ZnO i kwasem karboksylowym jest utworzenie trudno rozpuszczalnego, polimerycznego dikarboksylanu cynku. W następnym etapie w wyniku długiego ogrzewania substratów pod refluksiem w obecności wody dochodzi do rozkładu dikarboksylanu i przesunięcia równowagi w stronę produktu  $Zn_4O(RCOO)_6$ . Zaobserwowano, że dodatek wody znacznie przyspiesza tę reakcję i zwiększa jej wydajność. Obserwacje te pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu reakcji jak przedstawiono na Schemacie 2.1.



Schemat 2.1. Otrzymywanie kompleksu oksocynkowego wg. Berkesi'ego.

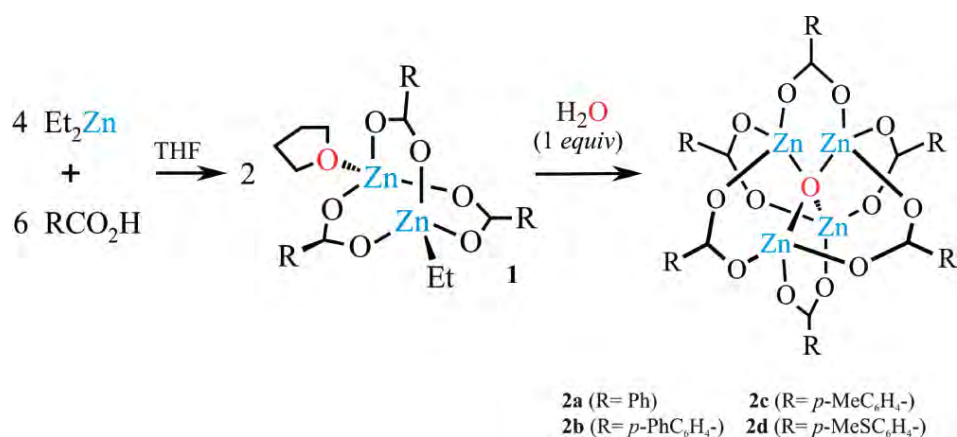
Druga możliwość pochodzenia anionu tlenkowego  $\text{O}^{2-}$  to wprowadzenie tlenu molekularnego (intencjonalnie bądź przypadkowo) do środowiska reakcji wraz z rozpuszczalnikiem. W zespole macierzystym wykazano, że możliwe jest selektywne utlenienie karboksylanu alkilocynkowego  $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$  do kompleksu oksocynkowego  $\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CPh})_6$  poprzez wprowadzenie do reakcji w kontrolowanych warunkach tlenu molekularnego.<sup>[109]</sup> Zaproponowany mechanizm reakcji (Schemat 2.2) zakłada insercję cząsteczki  $\text{O}_2$  w wiązanie alkil – cynk. W wyniku tego tworzy się związek alkiloperoksocynkowy  $[\text{EtOOZn}(\text{O}_2\text{CPh})]$  stabilizowany przez pierwotny kompleks tworząc układ mieszany  $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_x[\text{EtOOZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_y$ . Układ ten jest nietrwały i ulega dalszym transformacjom do stabilnego termodynamicznie klastra oksocynkowego  $\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CPh})_6$ .



Schemat 2.2. Mechanizm utleniania kompleksu alkilocynkowego.

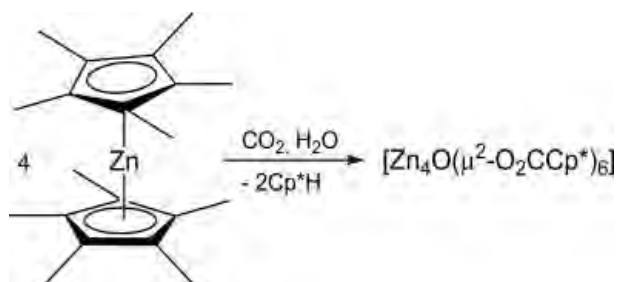
W grupie Lewińskiego została również opracowana wydajna i uniwersalna metoda syntezy karboksylanów oksocynkowych z wykorzystaniem związków metaloorganicznych cynku i wody.<sup>[110]</sup> W wyniku reakcji dietylocynku z kwasem karboksylowym otrzymano i scharakteryzowano strukturalnie karboksylan alkilocynkowy

[{EtZn(O<sub>2</sub>CPh)} {Zn(O<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub>}·THF]. W następnym etapie związek ten poddano kontrolowanej hydrolizie wprowadzając do reakcji stechiometryczną ilość wody w wyniku czego uzyskano kompleks oksocynkowy Zn<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)(O<sub>2</sub>CPh)<sub>6</sub> z wysoką wydajnością. Uniwersalność reakcji wykazano syntezując i strukturalnie charakteryzując szereg kompleksów oksocynkowych stabilizowanych pochodnymi kwasu benzoowego (Schemat 2.3).



Schemat 2.3. Otrzymywanie kompleksów oksocynkowych metodą metaloorganiczną z wykorzystaniem Et<sub>2</sub>Zn.

Oryginalną ścieżkę syntezy kompleksu oksocynkowego z wykorzystaniem cynkocenu Cp\*<sub>2</sub>Zn przedstawił Schulz z zespołem<sup>[111]</sup>. Metoda wykorzystuje cynkocenu do aktywacji wysoce stabilnego dwutlenku węgla CO<sub>2</sub> prowadząc do otrzymania klasteru Zn<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)(O<sub>2</sub>CCp\*)<sub>6</sub> (Schemat 2.4).



Schemat 2.4. Otrzymywanie kompleksu oksocynkowego z użyciem cynkocenu.

Badania *in-situ* <sup>1</sup>H NMR wykazały spadek intensywności sygnału cyklopentadienyłu związanego z cynkiem przy jednoczesnym wzroście sygnałów wskazujących na utworzenie nowego wiązania σ w grupie cyklopentadienylowej. Spektroskopia w podczerwieni IR również potwierdziła insercję CO<sub>2</sub> ukazując pojawienie się charakterystycznych pasm absorpcji przy 1580 i 1402 cm<sup>-1</sup> dla drgań kolejno asymetrycznych i symetrycznych grupy karboksylowej. Był to pierwszy przykład



bezpośredniej karboksylacji wiązania Zn–C bez użycia metali przejściowych jako katalizatorów.

Inną metodę syntezy klastru oksocynkowego w którym anionami stabilizującymi są karbaminiany zaproponował Belforte.<sup>[112]</sup> Synteza typu one-pot przebiegała z użyciem prostych substratów tj. metalicznego cynku, dietyloaminy i dwutlenku węgla, który został wprowadzony do reaktora pod ciśnieniem 50 atm. Produktem ubocznym reakcji był dietyloformamid, który według badaczy wskazywał na deoksygenację CO<sub>2</sub>, jednak nie podjęto szerszej dyskusji i dodatkowych badań mających na celu ustalenie mechanizmu reakcji.

Z kolei Redshaw i współpracownicy zastosowali w syntezie stosunkowo mało reaktywny prekursor metaloorganiczny cynku – (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn·PhMe. Wykorzystując kwas 3-dimetyloaminobenzoowy (HDMAB) otrzymano i scharakteryzowano strukturalnie kompleks [Zn<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)(DMAB)<sub>6</sub>]·MeCN.<sup>[113]</sup>

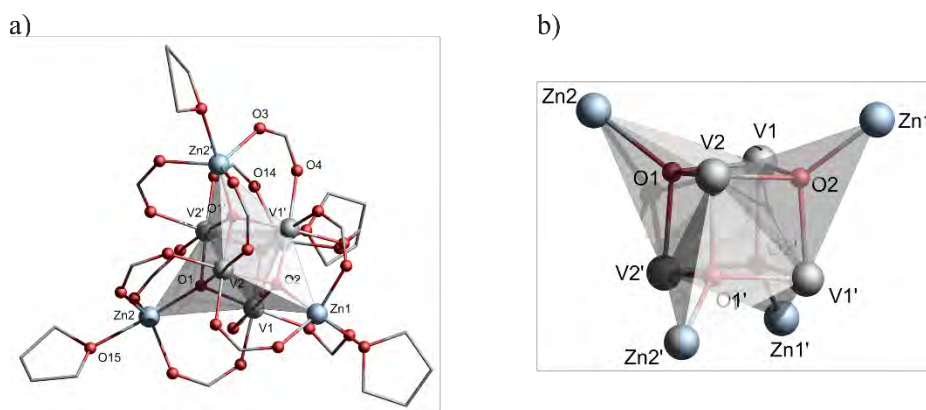
### 2.3. Heterometaliczne klasteroxy oksocynkowe

Kompleksy heterometaliczne stabilizowane ligandami organicznymi znajdują szerokie zastosowanie w katalizie,<sup>[114]</sup> materiałach OLED,<sup>[115]</sup> jako magnesy molekularne,<sup>[116]</sup> czy jako prekursorzy do konstrukcji materiałów tlenkowych.<sup>[117]</sup> Zastosowanie różnych jonów metali w pojedynczej cząsteczce kompleksu pozwala na zdefiniowanie jego stechiometrii na poziomie molekularnym a przez to nadanie mu nowych, unikalnych właściwości. Otwiera to dogodną ścieżkę np. do kontrolowanej inkorporacji jonów w produkcie transformacji prekursora. W świetle najnowszych badań kompleksy heterometaliczne są również z powodzeniem wykorzystywane w syntezie heterometalicznych materiałów MOF.<sup>[93,94,118]</sup> Przykłady heterobimetalicznych materiałów MOF zostały przedstawione w Rozdziale 2.1.4.

W literaturze jest bardzo niewiele badań dotyczących syntezy klastrów heterobimetalicznych zawierających w swoim rdzeniu układ typu [M<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sup>6+</sup>, w których jednym z atomów wchodzących w skład rdzenia jest cynk. Materiały takie mogą wykazywać duży potencjał jako prekursorzy nowoczesnych materiałów funkcjonalnych takich jak materiały tlenkowe,<sup>[119]</sup> czy wspomniane heterometaliczne materiały typu MOF.

### 2.3.1. Synteza i budowa heterometalicznych klasterów z motywem rdzenia typu $[\text{Zn}_x\text{M}_{(4-x)}\text{O}]^{6+}$

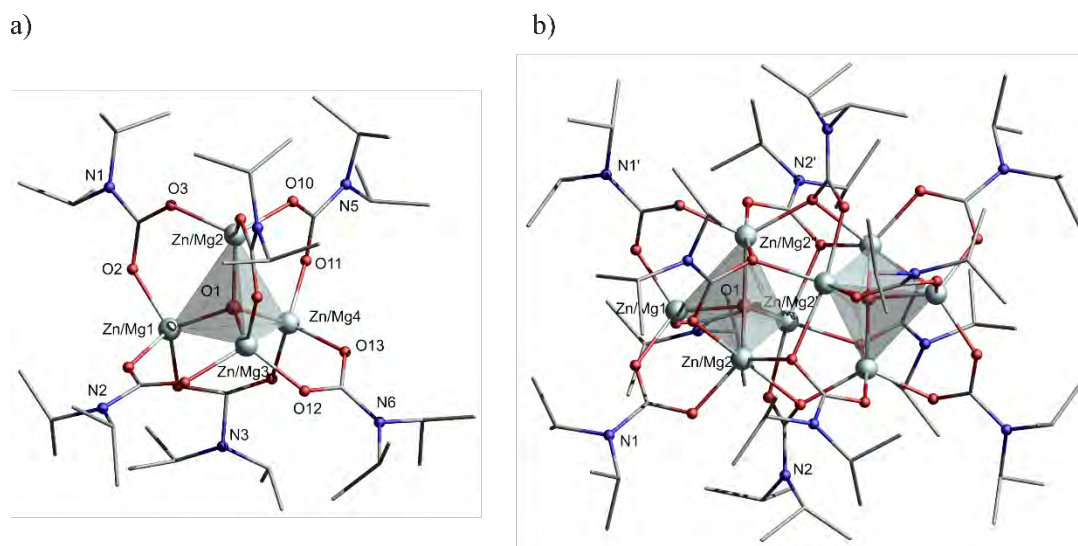
Pierwszy heterometaliczny kompleks cynkowy z rdzeniem zawierającym fragment  $[\text{M}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$  został opisany w 1984 przez Cottona.<sup>[120]</sup> Oktanuklearny kompleks  $[\text{V}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CPh})_3(\text{THF})]_4$  został otrzymany przez reakcję podwójnej soli  $[\text{V}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$  z benzoesanem sodu w roztworze THF. W budowie kompleksu możemy wyróżnić rdzeń złożony z czterech oktaedrycznych atomów wanadu, w którym każda ściana jest podstawą kolejnego tetraedru typu  $\text{V}_3\text{Zn}$ , dodatkowo zawierającego centralny atom  $\mu_4\text{-O}$ . Każda krawędź V-Zn jest stabilizowana anionem benzoesanowym, a cząsteczka THF dopełnia otoczenie koordynacyjne atomów cynku nadając mu geometrię bipiramidy tetragonalnej. Na Rysunku 2.36 przedstawiono strukturę molekularną związku  $[\text{V}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CPh})_3(\text{THF})]_4$ .



Rysunek 2.36. a) Struktura molekularna związku  $[\text{V}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CPh})_3(\text{THF})]_4$ ; grupy fenyłowe pominięto dla czytelności struktury; b) rdzeń związku  $[\text{V}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CPh})_3(\text{THF})]_4$ .

Z kolei Hill i współpracownicy wzorując się na metodach otrzymywania karbaminianów oksocynkowych<sup>[106]</sup> wykorzystali diizopropylamidek n-butylo-magnezowy do wprowadzenia jonów magnezu do układu reakcyjnego.<sup>[121]</sup> Otrzymano w ten sposób dwa klastery: tetranuklearny  $\text{Zn}_{3.73}\text{Mg}_{0.27}(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_6$ , oraz oktanuklearny  $\text{Zn}_{7.38}\text{Mg}_{0.62}(\mu_4\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_{12}$ . Ich struktury molekularne przedstawiono na Rysunku 2.37a,b. Budowa oktanuklearnego kompleksu może być rozpatrywana jako swoisty dimer znanego już układu oksocynkowego rdzenia typu  $[\text{M}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$  utworzony w taki sposób, że dwie jednostki  $[\text{M}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$  połączone są sześcioma mostkującymi ligandami karmabinianowymi  $^i\text{Pr}_2\text{NCO}_2^-$ . Powoduje to zmianę otoczenia koordynacyjnego sześciu atomów na

zniekształconą bipiramidę trygonalną, natomiast dwa pozostałe atomy pozostają w koordynacji tetraedycznej. Dystrybucja atomów magnezu i cynku została oznaczona krystalograficznie i wynosiła 0.94:0.06 dla atomów tetraedycznych i 0.92:0.08 dla atomów o geometrii bipiramidy trygonalnej. Mimo pewnych niedoskonałości tej metody wynik analizy dobrze pokazuje jednolite ułożenie atomów Mg i Zn w kryształach.



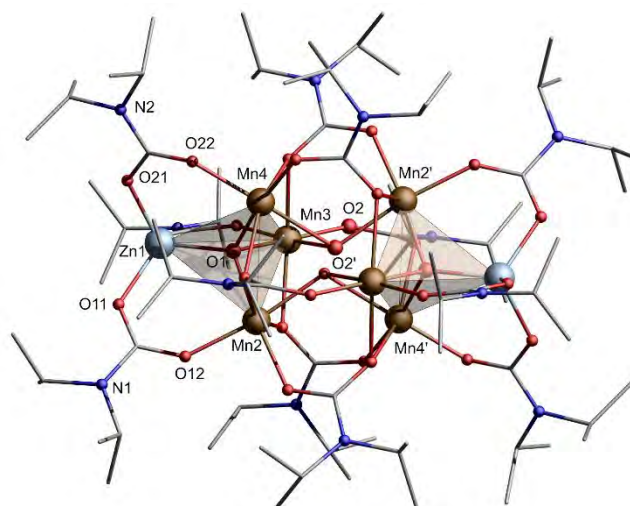
Rysunek 2.37. Struktura molekularna kompleksów a)  $Zn_{3.73}Mg_{0.27}(\mu_4-O)(O_2CN^iPr_2)_6$ ; b)  $Zn_{7.38}Mg_{0.62}(\mu_4-O)_2(O_2CN^iPr_2)_{12}$ .

Jak zasugerowano, lotność otrzymanego kompleksu wydawała się być wystarczająca, aby spełnić wymagania prekursora SSCVD (Single-Source Chemical Vapor Deposition) w procesie otrzymywania materiału tlenkowego typu  $Zn_xMg_{1-x}O$ . Kontynuacją badań było przedstawienie materiału tlenkowego wysokiej jakości, który był nieosiągalny przez termiczny rozkład mechanicznie wymieszanych prostych prekursorów  $Zn_4O(O_2CNEt_2)_6$  i  $Mg_6(O_2CNEt_2)_{12}$ .<sup>[122]</sup>

Karbaminiany okazały się być bardzo przydatne w stabilizacji heterometalicznych układów oksocynkowych czego dowodzą kolejne prace Domide i współpracowników. W pierwszej z nich,<sup>[123]</sup> klaster  $Zn_5Co_3(\mu_4-O)_2(O_2CN^iPr_2)_{12}$  otrzymano poprzez reakcję uprzednio wyodrębnionego metaloorganicznego kompleksu  $Zn_{2.5}Co_{1.5}Et_2(O_2CN^iPr_2)_6$  z wodą i tlenem pochodzącymi od nieoczyszczonego toluenu. Struktura krystaliczna otrzymanego związku jest właściwie izomorficzna do analogu cynkowego<sup>[124]</sup> i uprzednio omówionego oktanuklearnego kompleksu cynkowo – magnezowego. W przypadku użycia do reakcji zawodnionego acetonitrylu jako rozpuszczalnika otrzymano tetraedyczny klaster o wzorze  $Zn_{2.5}Co_{1.5}(\mu_4-O)(O_2CN^iPr_2)_6$  będący również izomorficzny do znanych struktur z pojedynczym rdzeniem typu  $[M_4(\mu_4-O)]^{6+}$ .

W kolejnej pracy na drodze prostej reakcji pomiędzy karbaminianem etylocynkowym  $[\text{ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)]_4$  i kompleksem  $[(\text{mapy})\text{-MnCl}_2]$  (*mapy* – metyloaminopirydyna) otrzymano manganowo – cynkowy klaster  $\text{Zn}_2\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_{12}$ .<sup>[125]</sup> Struktura molekularna tego związku jest izomorficzna do wcześniej omawianego oktanuklearnego kompleksu  $\text{Zn}_{7.38}\text{Mg}_{0.62}(\mu_4\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_{12}$  (Rysunek 2.37b). W trakcie badań termicznych ustalono stosunkowo niską temperaturę rozkładu kompleksu wynoszącą 210 °C, co zostało uznane jako pożądana cecha prekursorów mieszanych tlenków Zn – Mn. Na skutek rozkładu termicznego otrzymano mieszaninę nanokryształów  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{MnO}_2$  wykazując potencjalne zastosowanie tego typu układów w bateriach litowych.<sup>[126]</sup>

Ciekawe zjawisko zaobserwowano podczas ekspozycji toluenowego roztworu  $\text{Zn}_2\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_{12}$  na powietrze. Ciemna barwa świadczyła o częściowym utlenieniu jonów  $\text{Mn}^{2+}$  do  $\text{Mn}^{3+}$ , a krystalizacja z mieszaniny toluen/heksan prowadziła do otrzymania monokryształów zidentyfikowanych jako  $\text{Zn}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_{12}$  (Rysunek 2.38). Związek ten może być rozpatrywany jako produkt przejściowy transformacji klastera  $\text{Zn}_2\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_{12}$  do materiałów tlenkowych.



Rysunek 2.38. Struktura kompleksu  $\text{Zn}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_{12}$ .

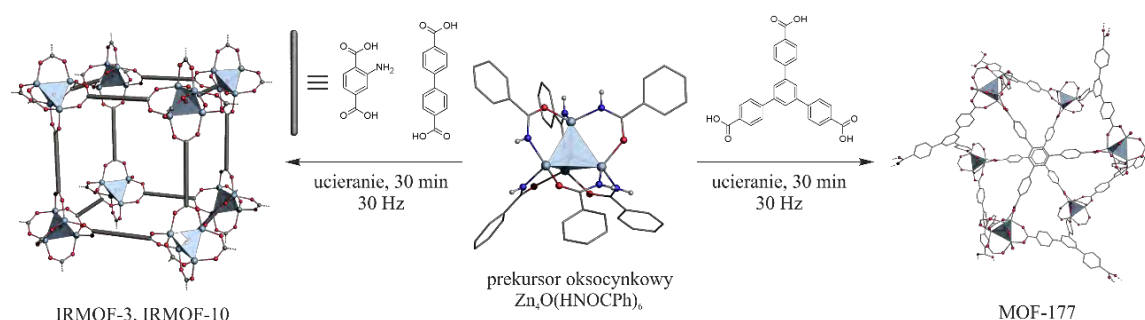
### 3. WYNIKI WŁASNE I DYSKUSJA

Celem niniejszej rozprawy było projektowanie i synteza molekularnych wielordzeniowych kompleksów metali oraz ich wykorzystanie jako prekursorów w mechanochemicznej metodzie **SMART** (ang. **SBU-based Mechanochemical Approach for pRecursors Transformation**) do wytwarzania hybrydowych materiałów nieorganiczno-organicznych typu MOF, w tym opracowanie metody wytwarzania materiału MOF z jednoczesną enkapsulacją bioaktywnych cząsteczek. Badania objęły również syntezę nowych heterometalicznych kompleksów typu okso o wysokim stopniu nukleacji, które według najnowszych badań literaturowych mogą być z powodzeniem wykorzystane jako prekursorzy węzłów heterometalicznych materiałów MOF o „nieklasycznym” rdzeniu. Integralną częścią pracy było określenie budowy i zbadanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych kompleksów i materiałów.

Część pracy poświęcona wynikom własnym została podzielona na trzy zasadnicze podrozdziały. W pierwszej części przedstawiono opis badań nad rozwinięciem opracowanej w zespole macierzystym mechanochemicznej strategii syntezy SMART materiałów mikroporowatych typu MOF. W tym przypadku jako molekularny prekursor wykorzystano benzamidowy klaster oksocynkowy  $Zn_4(\mu_4-O)(HNOCPH)_6$ , który został użyty w syntezie szeregu materiałów porowatych typu MOF opartych na SBU typu  $Zn_4O(-COO)_6$ , tj. IRMOF-3, IRMOF-10 i MOF-177. W kolejnej części wyników własnych opisano nowatorskie zastosowanie procedury SMART do enkapsulacji cząsteczek bioaktywnych w porach materiału typu MOF. W tym przypadku jako prekursora do syntezy użyto karboksylanowego kompleksu miedzi(II)  $[Cu_2(IBU)_4] \cdot 2DMF$  zawierającego zdeprotonowane cząsteczki ibuprofenu (IBU) oraz kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego ( $H_3BTC$ ) jako łącznika organicznego. Profil uwalniania substancji czynnej – ibuprofenu, został zbadany w środowisku buforu fosforanowego. Część trzecia wyników własnych obejmuje syntezę i charakterystykę dwóch nowych heterobimetalicznych kompleksów typu okso - cynkowo-kobaltowego oraz cynkowo-żelazowego jako potencjalnych prekursorów do syntezy heterobimetalicznych materiałów typu MOF. Integralną częścią prezentowanych badań była analiza rentgenostrukturalna otrzymanych materiałów krystalicznych.

### 3.1. Mechanochemiczna synteza materiałów typu MOF opartych na SBU typu $Zn_4O(-COO)_6$

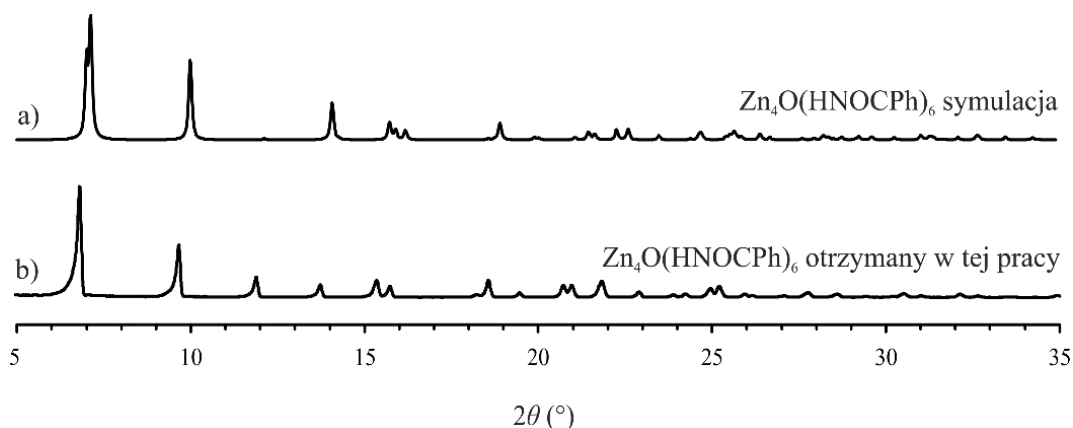
Poniższa część pracy jest kontynuacją badań dotyczących mechanochemicznej syntezy materiału MOF-5 zapoczątkowanych w ramach pracy doktorskiej dr. inż. Daniela Prochowicza<sup>[127]</sup> i poszerza wiedzę o procesie mechanosyntezy materiałów typu MOF opartych na SBU typu  $Zn_4O(-COO)_6$  na przykładach związków - IRMOF-3, IRMOF-10 i MOF-177. Metoda syntezy polega na wymianie ligandów benzamidowych w dobrze zdefiniowanym strukturalnie prekursorze, tj. oksocynkowym kompleksie  $Zn_4(\mu_4-O)(HNOCPH)_6$ , na odpowiednie kwasy polikarboksylowe na drodze reakcji mechanochemicznej. Jak wspomniano w Rozdziale 2.1 części literaturowej tetragonalny rdzeń prekursora  $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$  jest powtarzającym się motywem strukturalnym węzła w klasycznych materiałach typu IRMOF. W prezentowanych badaniach użyto kompleksu oksocynkowego  $Zn_4O(HNOCPH)_6$  oraz handlowo dostępnych kwasów polikarboksylowych jako łączników organicznych: kwasu 2-aminotereftalowego (IRMOF-3), kwasu bifenylo-4,4'-dikarboksylowego (IRMOF-10) i kwasu 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowego (MOF-177). Schemat 3.1 przedstawia strategię mechanochemicznej syntezy SMART zaplanowanych materiałów. Reakcje indukowane siłą mechaniczną przeprowadzono w naczyniach agatowych umieszczonych w miksującym młynie kulowym z regulacją czasu i częstotliwości oscylacji. Otrzymane materiały oczyszczono przez kilkukrotne przemywanie rozpuszczalnikami organicznymi, a następnie aktywowano i badano stabilność termiczną, morfologię oraz określano powierzchnię właściwą BET.



Schemat 3.1. Strategia mechanochemicznej syntezy SMART materiałów IRMOF-3, IRMOF-10 i MOF-177.

Syntezę prekursora  $Zn_4O(HNOCPH)_6$  w skali kilkugramowej przeprowadzono zgodnie z wcześniej opisaną procedurą syntezy w mniejszej skali.<sup>[69]</sup> Do schłodzonego w łaźni suchy lód/izopropanol roztworu benzamidu (6 eq.) w THF wkroplono czysty

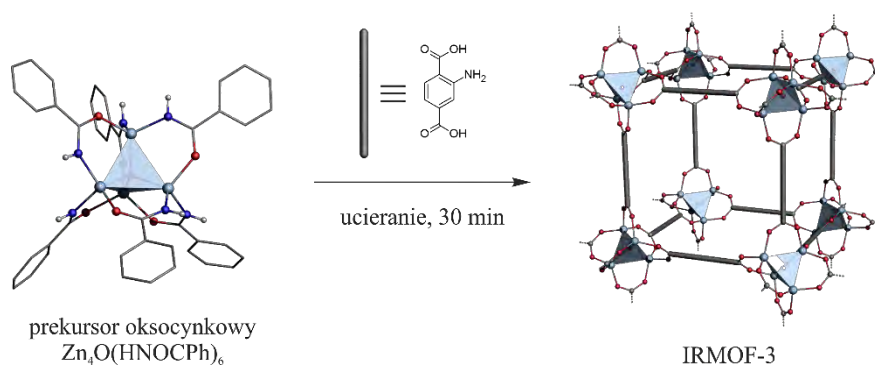
dietylocynk (4 eq.) i mieszaninę reakcyjną pozostawiono do ogrzania się w temperaturze pokojowej. Następnie po 4 h dodano odgazowaną wodę (1 eq.) i roztwór mieszano 24 h. Po tym czasie ściągnięto roztwór z nad osadu, który przemyto niewielką ilością świeżego THF. Tak otrzymany produkt suszono na próżni przez 6 h (dokładny opis syntezy został zamieszczony w Części Eksperymentalnej 5.1). Analiza PXRD otrzymanego produktu (Rysunek 3.1) potwierdziła otrzymanie fazy krystalicznej  $Zn_4O(HNOCPH)_6$  opisaną w literaturze.



Rysunek 3.1. a) Dyfraktogram wzorcowy  $Zn_4O(HNOCPH)_6$ , b) dyfraktogram  $Zn_4(\mu_4-O)(HNOCPH)_6$  materiału polikrystalicznego otrzymanego metodą metaloorganiczną.

### 3.1.1. Badanie mechanochemicznej reakcji $Zn_4O(HNOCPH)_6$ z kwasem 2-aminotereftalowym

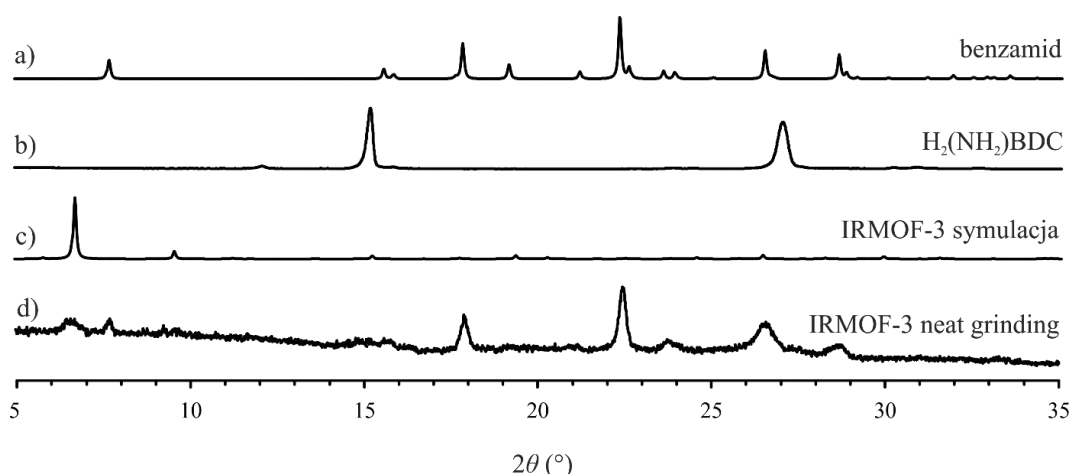
W pierwszym etapie badań przeprowadzono mechanochemiczną syntezę materiału IRMOF-3 w reakcji indukowanej ucieraniem reagentów bez udziału rozpuszczalnika (z ang. neat grinding). W naczyniu agatowym o pojemności 10 ml i zawierającym dwie agatowe kule o średnicy 7 mm umieszczono kompleks oksocynkowy  $Zn_4O(HNOCPH)_6$



Schemat 3.2. Schemat mechanochemicznej reakcji otrzymywania materiału IRMOF-3.

oraz kwas 2-aminotereftalowy  $H_2(NH_2)BDC$  w stosunku molowym 1:3. Następnie proces ucierania prowadzono przez 30 min przy częstotliwości 30 Hz zgodnie ze Schematem 3.2.

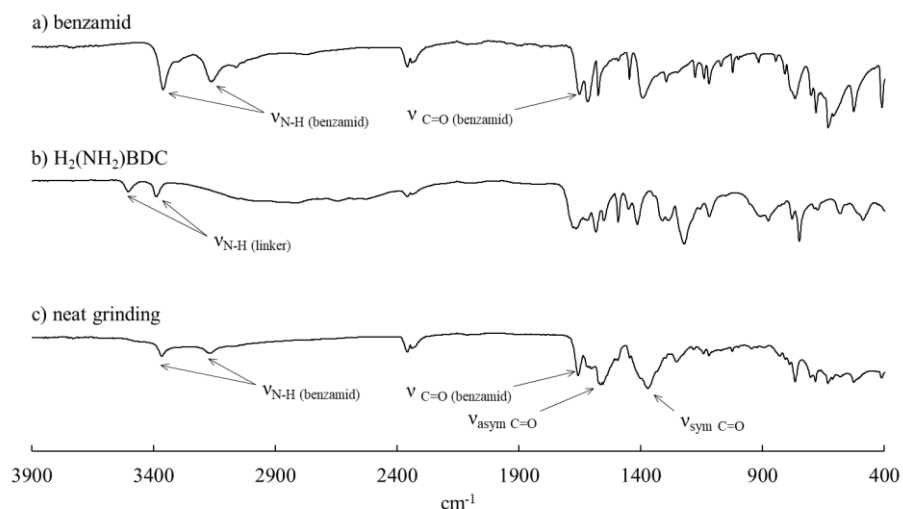
Otrzymany w wyniku reakcji materiał polikrystaliczny poddano badaniu dyfraktometrii proszkowej PXRD w celu analizy składu faz krystalicznych na podstawie porównania otrzymanego dyfraktogramu proszkowego z wzorcowymi dyfraktogramami substratów oraz związku IRMOF-3. Na Rysunku 3.2 przedstawiono zestawienie otrzymanych dyfraktogramów proszkowych.



Rysunek 3.2. Dyfraktogramy wzorcowe: a) benzamidu, b)  $H_2(NH_2)BDC$ , c) materiału IRMOF-3 d) Dyfraktogram mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej metodą neat grinding.

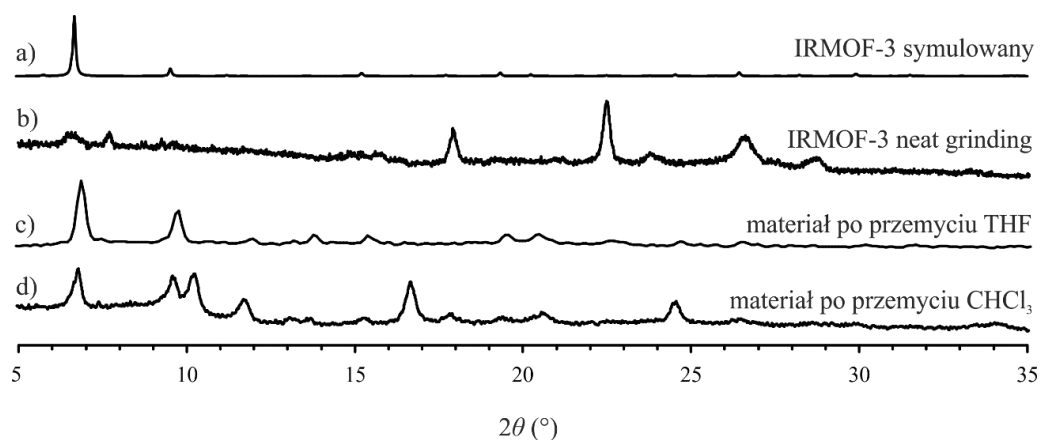
Analiza dyfraktogramu mieszaniny poreakcyjnej (Rysunek 3.2d) pokazała zestaw wyraźnie poszerzonych refleksów, w którym można wyróżnić dwa refleksy charakterystyczne dla materiału IRMOF-3 znajdujące się przy kącie około  $6,5^\circ$  i  $9,5^\circ$   $2\theta$ . Pozostałe refleksy występujące przy  $18^\circ$ ,  $22,5^\circ$ ,  $26,5^\circ$  i  $28,5^\circ$   $2\theta$  odpowiadają fazie krystalicznej benzamidu, natomiast brak jest wyraźnych sygnałów pochodzących od kwasu 2-aminotereftalowego. Obserwowane poszerzenie sygnałów jest natomiast związane z pewnym stopniem amorfizacji próbki, bądź zmniejszeniem rozmiarów krystalitów, co często jest typowe dla materiałów otrzymywanych metodą mechanochemiczną.<sup>[128]</sup> Konwersję substratów można również zaobserwować w widmie FTIR (Rysunek 3.3). W widmie mieszaniny poreakcyjnej (rys. 3.3c) występują dwa dominujące pasma drgań przy liczbach falowych  $\nu_{\text{asym}(C=O)} = 1565 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{sym}(C=O)} = 1371 \text{ cm}^{-1}$  pochodzące od grup karboksylanowych łączników organicznych. Ponadto zaobserwowano pasmo drgań przy  $\nu_{(C=O)} = 1655 \text{ cm}^{-1}$  pochodzące od grupy karbonylowej benzamidu oraz dwa pasma drgań przy  $\nu_{\text{asym}(NH)} = 3360 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{sym}(NH)} = 3160 \text{ cm}^{-1}$  pochodzące od wolnej grupy amidowej benzamidu świadczące o jego uwolnieniu się z prekursora w trakcie reakcji.





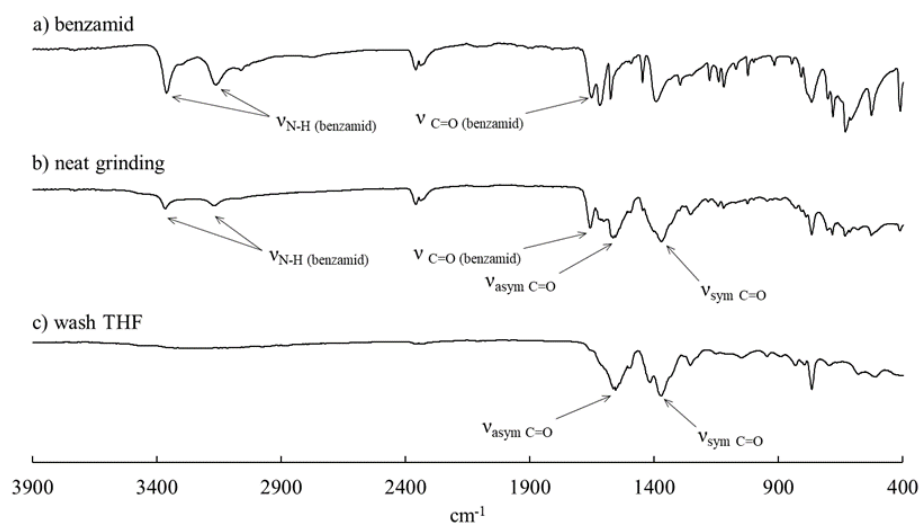
Rysunek 3.3. Widma FTIR: a) benzamidu, b) H<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)BDC, c) mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej metodą neat grinding.

Następnie przeprowadzono proces oczyszczania otrzymanego materiału IRMOF-3. W celu usunięcia cząsteczek produktu ubocznego – benzamidu mieszaninę poreakcyjną trzykrotnie przemyto niskowrzącym rozpuszczalnikiem organicznym, tj. CHCl<sub>3</sub> lub THF, a następnie próbkę wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Do identyfikacji faz krystalicznych obecnych w oczyszczonych produktach użyto metody dyfraktometrii proszkowej PXRD (Rysunek 3.4). W wyniku zastosowania THF jako rozpuszczalnika do oczyszczania zaobserwowano zanik refleksów pochodzących od benzamidu oraz wyraźną poprawę krystaliczności przemytego materiału (Rysunek 3.4c). Jednocześnie stwierdzono, że użycie chloroformu powoduje pojawienie się nowych, niezidentyfikowanych refleksów przy 10,2°, 11,8°, 16,6°, 24,5° 2θ mogących świadczyć o rozkładzie sieci krystalicznej materiału. Ten ostatni wynik był zaskakujący i z pewnością wymaga dalszych badań.



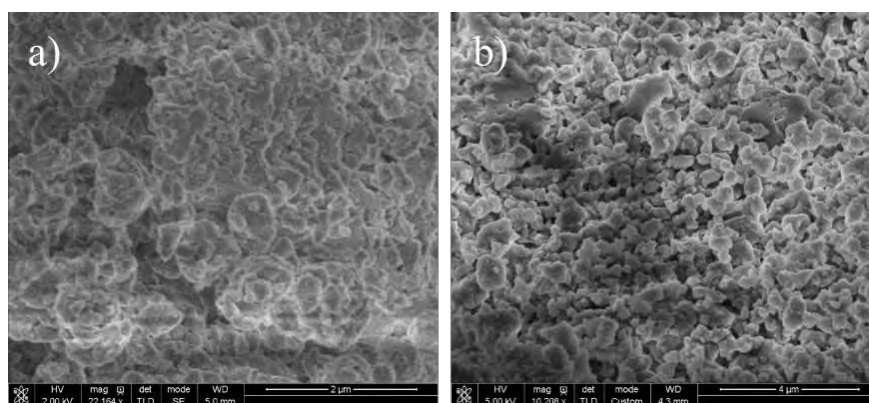
Rysunek 3.4. Dyfraktogramy: a) wzorcowy materiału IRMOF-3, b) mieszaniny poreakcyjnej, c) materiału po przemyciu THF, d) materiału po przemyciu CHCl<sub>3</sub>.

Proces oczyszczenia mieszaniny poreakcyjnej monitorowano również w oparciu o analizę FTIR (Rysunek 3.5). W widmie materiału IRMOF-3 po przemyciu THF zaobserwowano zanik pasm absorpcji pochodzących od wiązania N-H grupy amidowej  $\nu_{\text{asym(NH)}} = 3360 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{sym(NH)}} = 3160 \text{ cm}^{-1}$ , przy jednoczesnym pojawieniu się pasm absorpcji charakterystycznych dla asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających grupy karboksylanowej:  $\nu_{\text{asym(C=O)}} = 1555 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{sym(C=O)}} = 1370 \text{ cm}^{-1}$ .



Rysunek 3.5. Widma FTIR: a) benzamidu, b) mieszaniny poreakcyjnej, c) materiału po przemyciu THF.

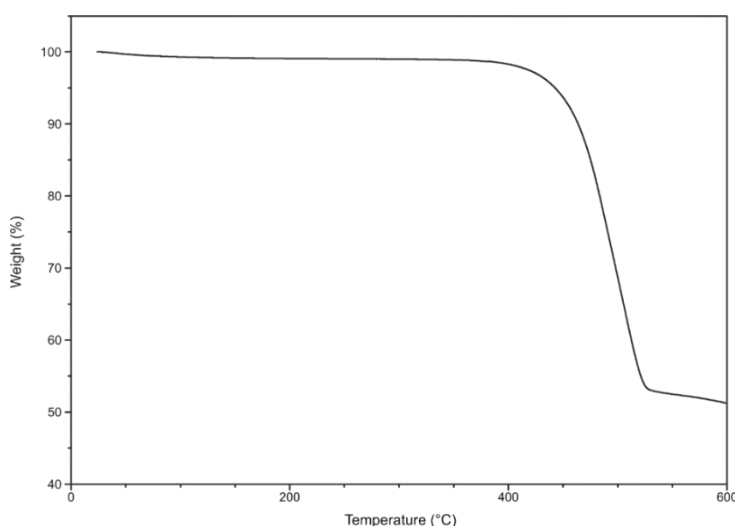
Ponadto w celu potwierdzenia zmian w morfologii powstających przy oczyszczaniu materiału, wykonano obrazowanie SEM porównując materiał przed i po przemyciu THF. Na zdjęciach SEM w materiale po aktywacji można zaobserwować krystality o wielkości 400-500 nm w przeciwieństwie do materiału nieaktywowanego, w którym krystality są słabo wykształcone (Rysunek 3.6). Zjawisko to można wytłumaczyć oddziaływaniem koordynującego rozpuszczalnika jakim jest THF na silnie zdefektowaną sieć materiału IRMOF-3 co w następstwie prowadzi do lokalnych rekrytalizacji i uporządkowania sieci krystalicznej materiału.



Rysunek 3.4. Zdjęcia SEM materiału IRMOF-3 otrzymanego metodą neat grinding: a) mieszaniny poreakcyjnej, b) po przemyciu THF.

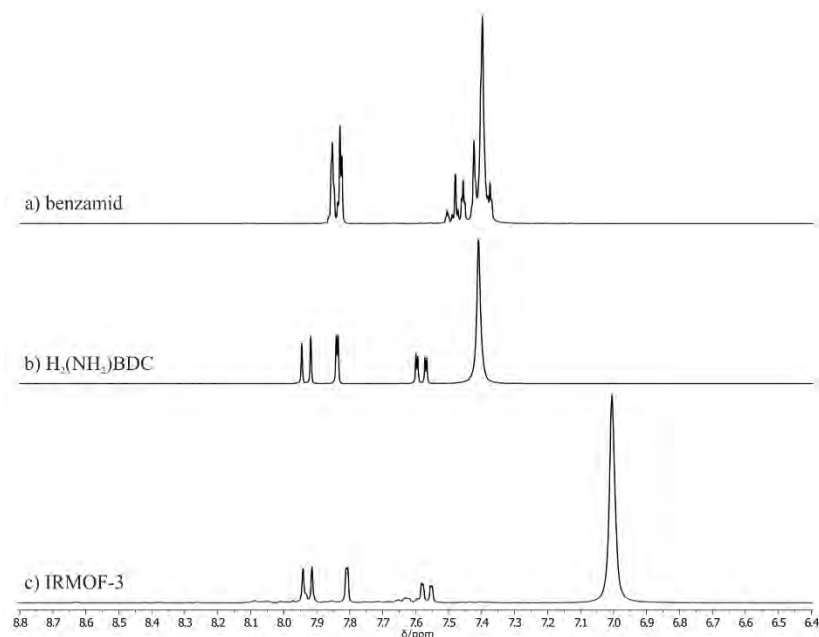
### 3.1.2. Badanie stabilności termicznej oraz właściwości sorpcyjnych materiału IRMOF-3 otrzymanego metodą neat grinding

W kolejnym etapie zbadano stabilność termiczną otrzymanego IRMOF-3 stosując analizę termogravimetryczną w zakresie temperatur 25-600°C z szybkością ogrzewania 5 °C/min w przepływie powietrza (Rysunek 3.7). Na termogramie nie zaobserwowano znaczącego spadku masy w zakresie temperatur wrzenia rozpuszczalników użytych do aktywacji co potwierdza całkowite ich usunięcie. Znaczący spadek masy obserwuje się dopiero od około 400°C co niewątpliwie związane jest z rozkładem termicznym materiału IRMOF-3.



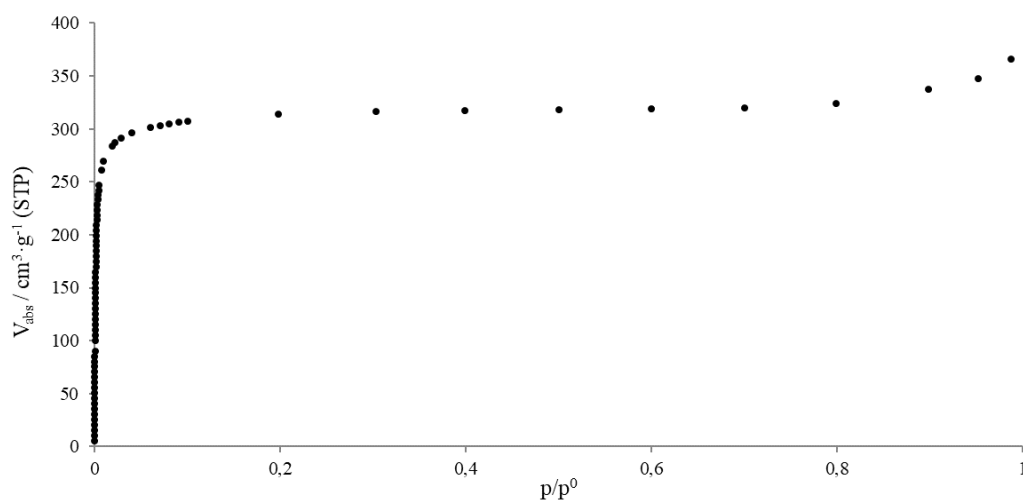
Rysunek 3.5. Krzywa termogravimetryczna otrzymanego materiału IRMOF-3.

Przed przystąpieniem do badań sorpcyjnych materiał aktywowano umieszczając go w próżni i ogrzewając w 100 °C przez 12 h w celem usunięcia resztkowych, lotnych zanieczyszczeń. Analiza TG (termogravimetryczna) pokazała, że temperatura 100 °C nie wpływa na stabilność IRMOF-3 i jest odpowiednia do przeprowadzenia procesu aktywacji w tych warunkach. Aby zweryfikować skuteczność procesu aktywacji próbkę poddano analizie spektroskopii  $^1\text{H}$  NMR. W tym celu materiał roztworzono w  $d_6$ -DMSO z dodatkiem kropli DCl. Otrzymane widmo zestawiono z widmami benzamidu i kwasu 4-aminotereftalowego zebranych w tych samych warunkach. Analiza widm  $^1\text{H}$  NMR wykazała brak sygnałów pochodzących od benzamidu i THF, co potwierdza skuteczność wybranej metody aktywacji (Rysunek 3.8).



Rysunek 3.7. Widma  $^1\text{H}$  NMR a) benzamidu, b) kwasu 2-aminotereftalowego, c) aktywowanego materiału IRMOF-3 roztworzonego w  $\text{d}_6$ -DMSO z dodatkiem kropli DCl.

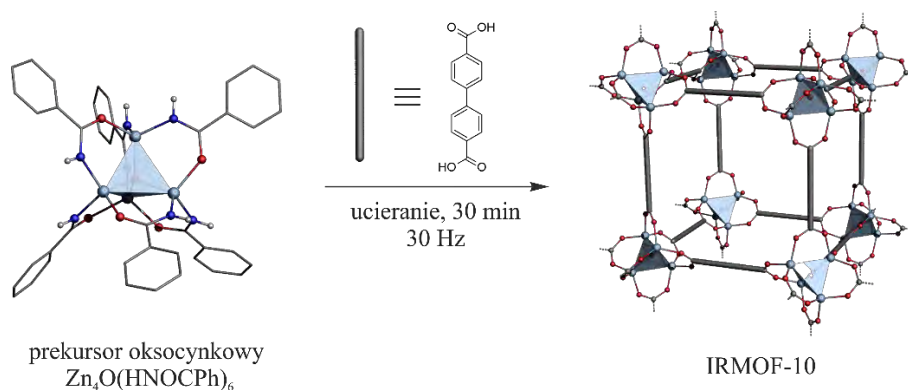
Badania zdolności sorpcji azotu dla aktywowanego materiału IRMOF-3 przeprowadzono w temperaturze 77 K otrzymując izotermę typu pierwszego (Rysunek 3.9), która jest charakterystyczna dla materiałów mikroporowatych. Najwyższą wartość zaadsorbowanego azotu określono na  $360 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  w warunkach STP (Standard Temperature and Pressure). Na jej podstawie wyznaczono powierzchnię właściwą BET wynoszącą  $1272 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , która okazała się nieznacznie niższa od wartości literaturowej dla materiału IRMOF-3 otrzymanego metodą solwotermalną ( $1568 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).<sup>[129]</sup>



Rysunek 3.6. Izoterma adsorpcji  $\text{N}_2$  (77K) otrzymanego materiału IRMOF-3.

### 3.1.3. Badanie mechanochemicznej reakcji $Zn_4O(HNOCPh)_6$ z kwasem bifenylo-4,4'-dikarboksylowym

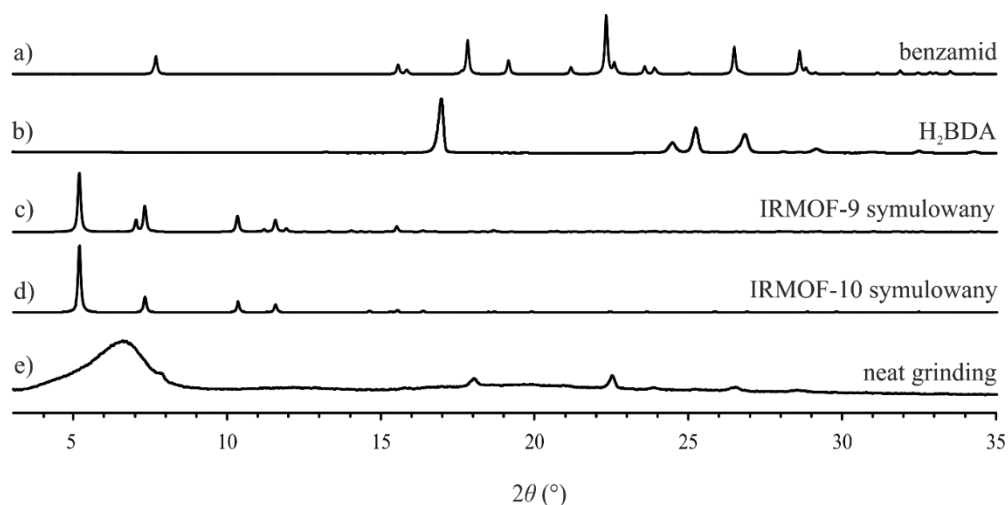
W Rozdziale 2.1 poświęconym badaniom literaturowym opisane zostały dwie topologiczne różne odmiany materiału typu MOF opartego na SBU typu  $Zn_4O(-COO)_6$  i łączniku bifenylo-4,4'-dikarboksylowym, tj. 2-krotnie interpenetrowany IRMOF-9 i nie ulegający interpenetracji IRMOF-10. Ich tworzenie obserwowano w procesie solwotermalnym,<sup>[6]</sup> natomiast dotychczas nie prowadzono badań nad otrzymaniem tych związków w procesie mechanochemicznym. Badania, podobnie jak w przypadku opisanej w poprzednim rozdziale reakcji  $Zn_4O(HNOCPh)_6$  z kwasem 2-aminotereftalowym, rozpoczęto od zastosowania mechanochemicznej metody syntezy typu *neat grinding* zgodnie ze Schematem 3.3. Kompleks oksocynkowy  $Zn_4O(HNOCPh)_6$  oraz kwas bifenylo-4,4'-dikarboksylowy ( $H_2BDA$ ) w stosunku molowym reagentów 1:3 umieszczono w naczyniu agatowym o pojemności 10 ml wraz z dwoma agatowymi kulami o średnicy 7 mm. Proces ucierania substratów prowadzono przez 30 min przy częstotliwości 30 Hz.



Schemat 3.3. Schemat mechanochemicznej reakcji otrzymania materiału IRMOF-10.

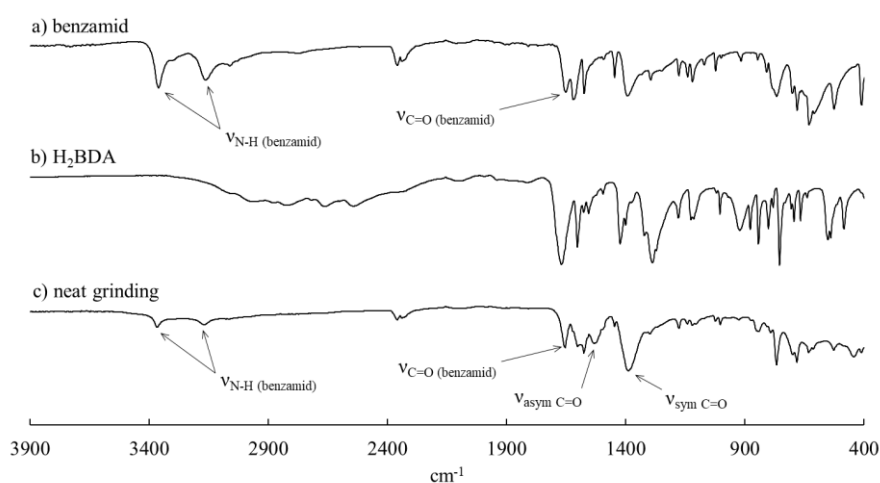
W celu zbadania składu faz krystalicznych w mieszaninie poreakcyjnej wykonano analizę dyfraktometrii proszkowej PXRD porównując wzorcowe dyfraktogramy substratów i materiałów IRMOF-9 i IRMOF-10 z dyfraktogramem mieszaniny poreakcyjnej. Na Rysunku 3.10 przedstawiono zestawienie otrzymanych dyfraktogramów. Analiza dyfraktogramu mieszaniny poreakcyjnej (Rysunek 3.10e) pokazała mocno poszerzony i trudny w identyfikacji sygnał z maksimum intensywności w okolicach  $6,5^\circ 2\theta$ , świadczący o wysokim stopniu amorfizacji badanej próbki. Pozostałe również mocno poszerzone refleksy występujące przy  $18^\circ$ ,  $22,5^\circ$ ,  $26,5^\circ$  i  $28,5^\circ 2\theta$  odpowiadają fazie

krystalicznej benzamidu. Pojawienie się refleksów od fazy krystalicznej benzamidu i zanik refleksów od fazy krystalicznej kwasu H<sub>2</sub>BDA wskazuje na przebieg reakcji.



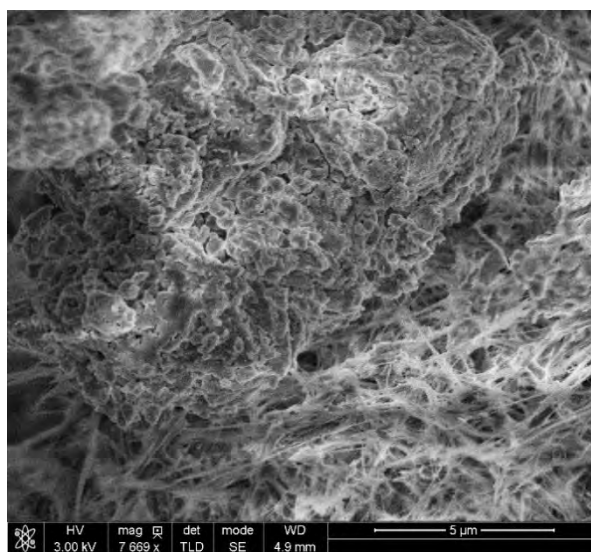
Rysunek 3.8. Dyfraktogramy: a) benzamidu, b) kwasu H<sub>2</sub>BDA, c) wzorcowy materiału IRMOF-9, d) wzorcowy materiału IRMOF-10, e) mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej metodą neat grinding.

Następnie przeprowadzono analizę mieszaniny poreakcyjnej z wykorzystaniem spektroskopii FTIR (Rysunek 3.11). W tym przypadku w widmie zaobserwowano pasmo drgań przy  $\nu_{(C=O)} = 1655 \text{ cm}^{-1}$  charakterystyczne dla grupy karbonylowej pochodzącej od benzamidu oraz pasma drgań rozciągających  $\nu_{\text{asym}(\text{NH})} = 3360 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{sym}(\text{NH})} = 3160 \text{ cm}^{-1}$  charakterystyczne dla grupy -NH<sub>2</sub> pochodzącej od benzamidu. Ponadto w widmie zaobserwowano pasma charakterystyczne dla drgań asymetrycznych i symetrycznych w zdeprotonowanej grupie karboksylanowej, kolejno  $\nu_{\text{asym}(\text{C=O})} = 1525 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{sym}(\text{C=O})} = 1387 \text{ cm}^{-1}$  (Rysunek 3.11c). Te obserwacje potwierdzają utworzenie się benzamidu oraz karboksylanu cynku jako produktów reakcji.



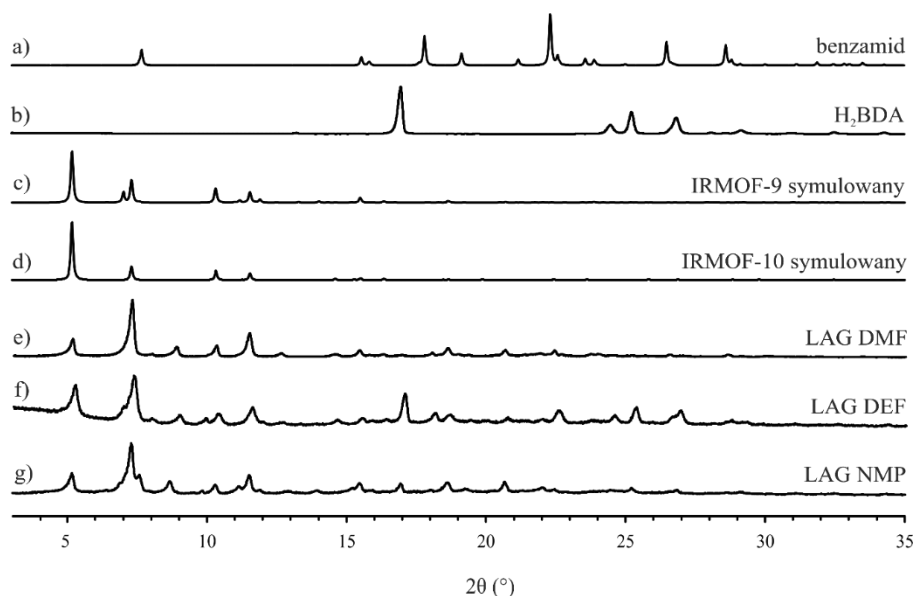
Rysunek 3.9. Widma FTIR: a) benzamidu, b) kwasu H<sub>2</sub>BDA, c) mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej metodą neat grinding.

Na Rysunku 3.12 przedstawiono obraz SEM materiału uzyskanego metodą neat grinding. Pośród amorficznej fazy materiału zaobserwowano fazę krystaliczną w postaci długich igieł, odpowiadającą powstałemu w trakcie reakcji benzamidowi.



Rysunek 3.10. Obrazy SEM mieszaniny poreakcyjnej  $Zn_4(NHOCPh)_6$  i kwasu  $H_2BDA$ , otrzymanej metodą neat grinding.

Zestawiając ze sobą wyniki analiz widm IR i dyfraktogramów PXRD dla mieszaniny poreakcyjnej można przypuszczać, że zaszła reakcja między substratami, jednak nie prowadziła ona do powstania krystalicznej fazy materiałów IRMOF-9/IRMOF-10. Stąd też w kolejnym etapie zastosowano mechanochemiczną metodę LAG (ang. Liquid Assisted Grinding) polegającą na dodaniu niewielkiej ilości cieczy wspomagającej do mieszaniny reakcyjnej. Przesłanki literaturowe wskazują na duży potencjał tej metody, która nie tylko zwiększa reaktywność, ale i krystaliczność układu.<sup>[60]</sup> Jako ciecze pomocnicze do tej reakcji wybrano DMF (dimetyloformamid) i DEF (dietyloformamid), ponieważ ciecze te są standardowymi rozpuszczalnikami w solwotermalnej syntezie materiałów IRMOF. Ponadto sprawdzono również przydatność mniej popularnego rozpuszczalnika NMP (N-metylopirolidon). W naczyniu agatowym o pojemności 10 ml wraz z dwoma agatowymi kulami o średnicy 7 mm umieszczono  $Zn_4O(HNOCPh)_6$  oraz  $H_2BDA$  w stosunku molowym 1:3, a następnie dodano kilka kropel cieczy wspomagającej. Reakcję prowadzono w młynie miksującym przez 30 min przy częstotliwości 30 Hz. Otrzymane w ten sposób materiały poddano badaniu dyfraktometrii prostej PXRD, a następnie analizie składu faz krystalicznych poprzez porównanie otrzymanych dyfraktogramów z wzorcowymi dyfraktogramami substratów i materiałów IRMOF-9 i IRMOF-10 (Rysunek 3.13).

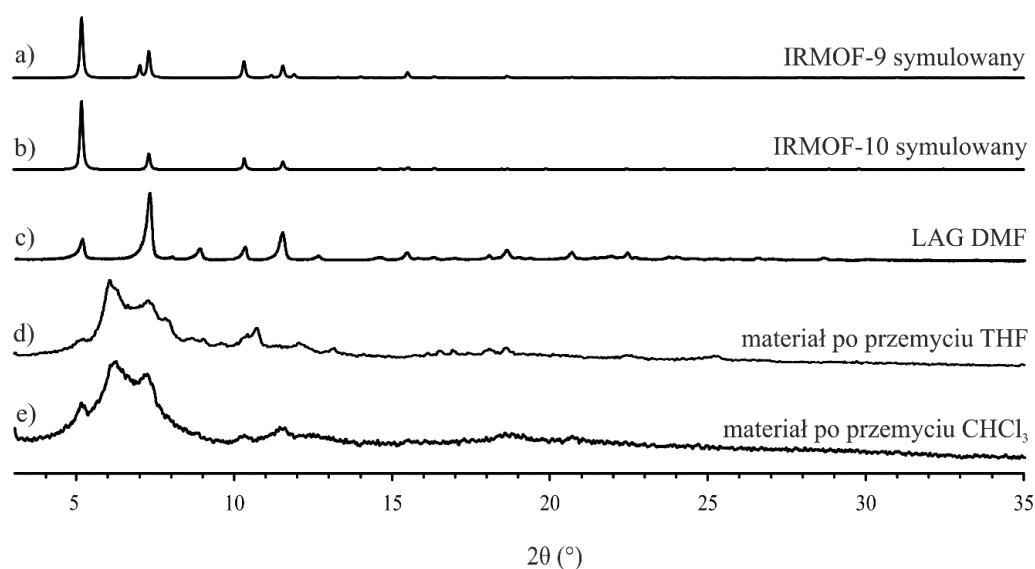


Rysunek 3.11. Dyfraktogramy: a) benzamidu, b) kwasu H<sub>2</sub>BDA, c) wzorcowy materiału IRMOF-9, d) wzorcowy materiału IRMOF-10, mieszanin poreakcyjnych powstałych przy użyciu metody LAG z użyciem jako cieczy wspomagającej: e) DMF, f) DEF, g) NMP.

Analiza otrzymanych dyfraktogramów proszkowych wykazała, że we wszystkich przypadkach metoda LAG prowadzi do otrzymania faz krystalicznych oczekiwanych materiałów MOF. W przypadku użycia DMF jako cieczy wspomagającej obserwuje się całkowity zanik refleksów od H<sub>2</sub>BDA oraz pojawienie się refleksów charakterystycznych dla materiału IRMOF-10 i benzamidu. W przypadku użycia DEF i NMP (Rysunek 3.13f,g) zaobserwowano pojawienie się dodatkowego słabo wykształconego refleksu przy  $7^\circ 2\theta$  oraz w przypadku NMP dwóch mniej widocznych przy  $11,2^\circ$ ,  $11,8^\circ 2\theta$ , świadczących o obecności fazy krystalicznej IRMOF-9. W obydwu przypadkach odnotowano również refleksy pochodzące od nieprzereagowanego substratu H<sub>2</sub>BDA ( $17^\circ$ ,  $25,2^\circ$ ,  $26,8^\circ 2\theta$ ) oraz od benzamidu. Dyfraktogram mieszaniny powstałej przy użyciu DEF jest jednak niejednoznaczny i nie można na jego podstawie stwierdzić która z dwóch możliwych faz krystalicznych IRMOF powstała. Wyraźne zmniejszenie krystaliczności benzamidu w produktach reakcji może być powiązane z jego częściowym rozpuszczeniem przez ciecz wspomagającą, bądź też być efektem pewnego stopnia nieuporządkowania w porach materiału. Powstanie nie ulegającej interpenetracji fazy krystalicznej IRMOF-10 może być spowodowane przez zapełnianie dodatkowymi cząsteczkami gościa (rozpuszczalnik, benzamid) porów materiału, co skutecznie zapobiega interpenetracji sieci, uniemożliwiając jednostce oksocynkowej lokowanie się wewnątrz powstającego poru. Podobne zjawisko zaobserwował Zhou i współpracownicy na przykładzie materiału PCN-6, który w zależności od obecności kwasu szczawiowego jako templaty krystalizował w formie dwukrotnie interpenetrowanej, bądź nie ulegającej interpenetracji.<sup>[130]</sup>



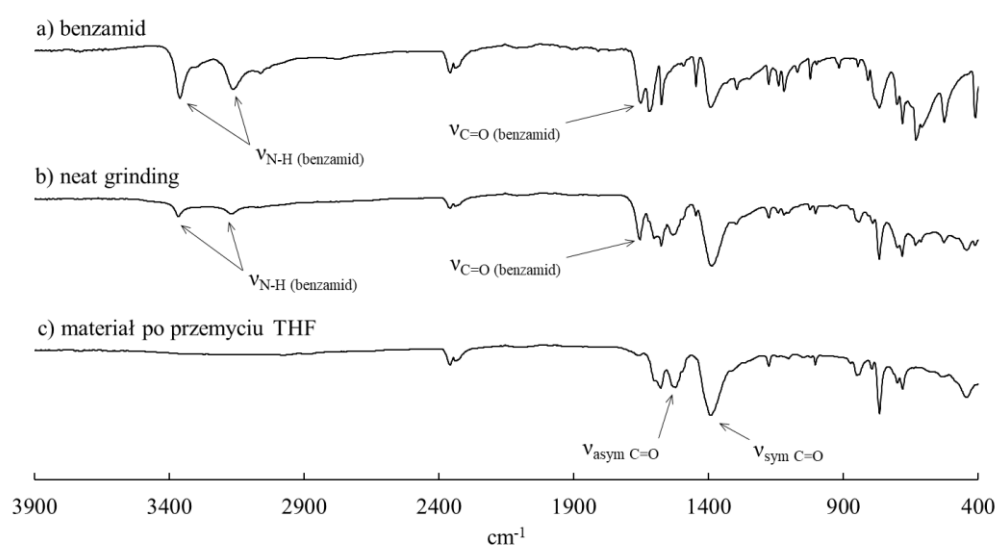
W kolejnym etapie przeprowadzono proces oczyszczania otrzymanego materiału IRMOF-10. Do badań wybrano produkt reakcji z wykorzystaniem DMF jako cieczy wspomagającej ze względu na jego najwyższy stopień krystaliczności i brak fazy krystalicznej H<sub>2</sub>BDA. Usuwanie benzamidu jako produktu ubocznego reakcji przeprowadzono poprzez trzykrotne przemycie materiału niskowrzącym rozpuszczalnikiem organicznym: CHCl<sub>3</sub> bądź THF, oraz następne wysuszenie materiału pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej. Po odmyciu zanieczyszczeń fazy krystaliczne obecne w mieszaninie reakcyjnej zidentyfikowano za pomocą metody dyfraktometrii proszkowej PXRD (Rys 3.14). W wyniku zastosowania CHCl<sub>3</sub> i THF otrzymano materiały charakteryzujące się podobnym, dość znaczącym stopniem amorfizacji. Porównanie wzorcowego dyfraktogramu IRMOF-10 z dyfraktogramami otrzymanych materiałów ujawniło ponadto pojawienie się trudnego w identyfikacji, mocno poszerzonego refleksu przy kącie 6° 2θ. Pozostałe refleksy charakterystyczne dla fazy krystalicznej IRMOF-10 (5,2°, 7,3° 2θ) są zgodne z refleksami wzorcowymi. Mając na uwadze doświadczenie z oczyszczania materiału IRMOF-3, również w tym przypadku spodziewano się poprawy krystaliczności materiału po ekspozycji na działanie rozpuszczalnika. Zaobserwowano jednak znaczny spadek krystaliczności przy jednoczesnym usunięciu benzamidu z mieszaniny poreakcyjnej. Podobny spadek krystaliczności w materiałach typu IRMOF spowodowany próbą wymiany rozpuszczalnika zaobserwował Rowsell.<sup>[131]</sup>



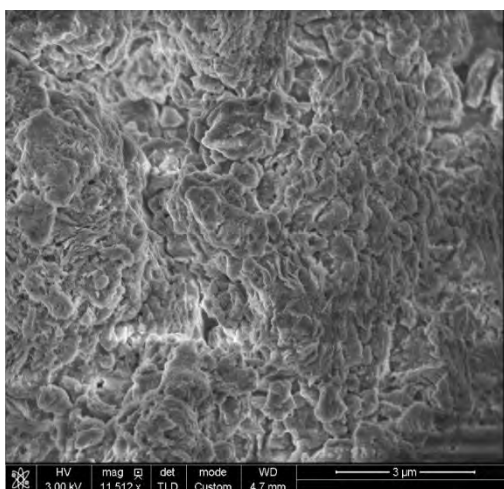
Rysunek 3.12. Dyfraktogramy: a) wzorcowy materiału IRMOF-9, b) wzorcowy materiału IRMOF-10, c) mieszaniny poreakcyjnej powstałej przy użyciu metody LAG z użyciem DMF jako cieczy wspomagającej, d) mieszaniny poreakcyjnej po przemyciu THF, e) mieszaniny poreakcyjnej po przemyciu CHCl<sub>3</sub>.

Do dalszych badań wybrano materiał po przemyciu THF ze względu na nieznacznie wyższą krystaliczność w porównaniu do materiału powstałego przez przemycie  $\text{CHCl}_3$ . Usunięcie produktu ubocznego w postaci benzamidu potwierdzono badaniem spektroskopii IR. W widmie materiału po przemyciu THF (Rysunek 3.15c) zaobserwowano zanik pasm absorpcji przy  $\nu_{\text{asym(NH)}} = 3360 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{sym(NH)}} = 3160 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\nu_{\text{(C=O)}} = 1655 \text{ cm}^{-1}$  charakterystycznych dla drgań rozciągających grupy  $-\text{NH}_2$  i  $-\text{C}=\text{O}$  pochodzącej od benzamidu.

W celu analizy morfologii materiału otrzymanego metodą LAG wykonano obrazowanie SEM. Na zdjęciu (Rysunek 3.16) obserwuje się amorficzny charakter próbek w wyniku przemycia THF.



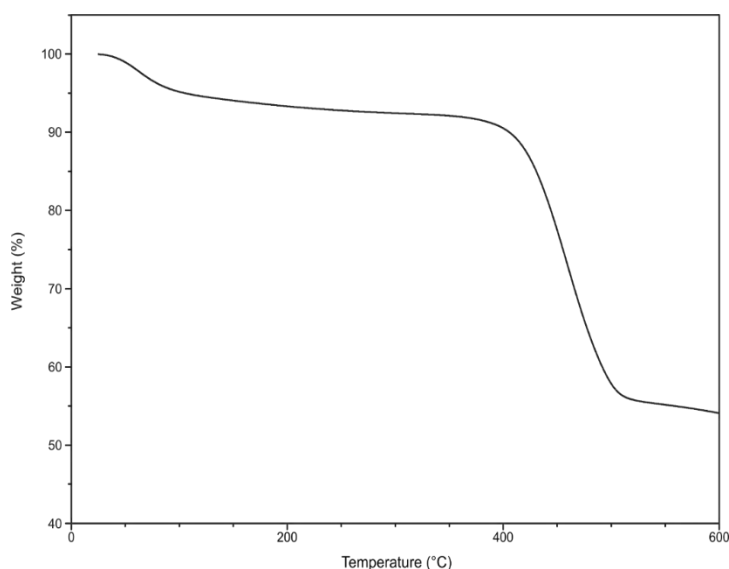
Rysunek 3.14. Widma FTIR: a) benzamidu, b) mieszaniny poreakcyjnej, c) materiału po przemyciu THF.



Rysunek 3.13. Obrazy SEM mieszaniny poreakcyjnej  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{HNOCPH})_6$  i kwasu  $\text{H}_2\text{BDA}$ , otrzymanego metodą LAG po przemyciu THF.

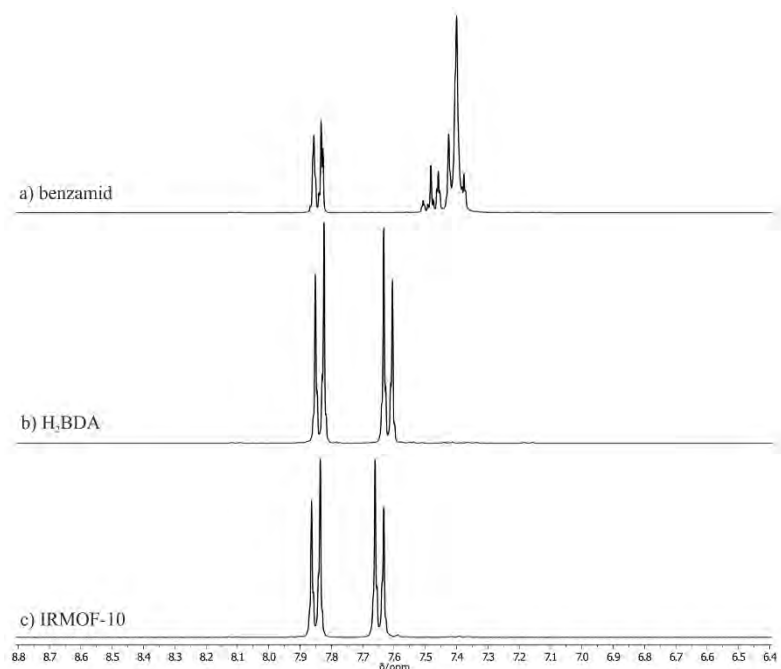
### 3.1.4 Badanie stabilności termicznej oraz właściwości sorpcyjnych materiału IRMOF-10 otrzymanego metodą LAG

Następnym etapem było zbadanie stabilności termicznej otrzymanego materiału IRMOF-10. Analizę TG wykonano w przepływie powietrza, ogrzewając próbkę z szybkością 5 °C/min w zakresie temperatur 25-600 °C. Analiza krzywej termogramu (Rysunek 3.17) otrzymanego materiału wykazała początkowy 5% spadek masy do około 100 °C, będący normalnym zjawiskiem występującym w materiałach porowatych i powiązany z utratą zaabsorbowanych gazów i wilgoci. Znaczny spadek masy świadczący o rozkładzie termicznym materiału IRMOF-10 zaobserwowano od około 400 °C.



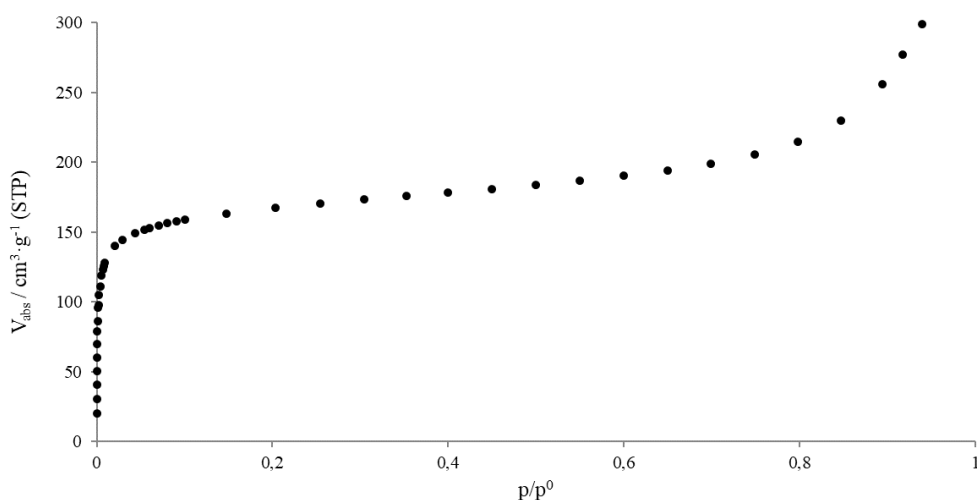
Rysunek 3.15. Krzywa termogravimetryczna otrzymanego materiału IRMOF-10.

W celu aktywacji materiału i usunięcia resztkowych, lotnych zanieczyszczeń materiał IRMOF-10 umieszczono w próżni i ogrzewano w temperaturze 100 °C przez 12 h. Analiza TG wykazała, że wybrana temperatura jest bezpieczna dla materiału i nie powoduje jego termicznego rozkładu. Następnie zweryfikowano skuteczność dobranych parametrów aktywacji stosując metodę spektroskopii  $^1\text{H}$  NMR. Ponieważ rozpuszczalność  $\text{H}_2\text{BDA}$  w dostępnych rozpuszczalnikach deuterowanych jest ograniczona, zastosowano mieszaninę  $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$  do roztworzenia próbki materiału IRMOF-10. W otrzymanym widmie  $^1\text{HNMR}$  zaobserwowano jedynie sygnały pochodzące od kwasu  $\text{H}_2\text{BDA}$ , co potwierdza całkowite usunięcie zarówno chloroformu, jak i cząsteczek benzamidu z materiału wyjściowego (Rysunek 3.18c).



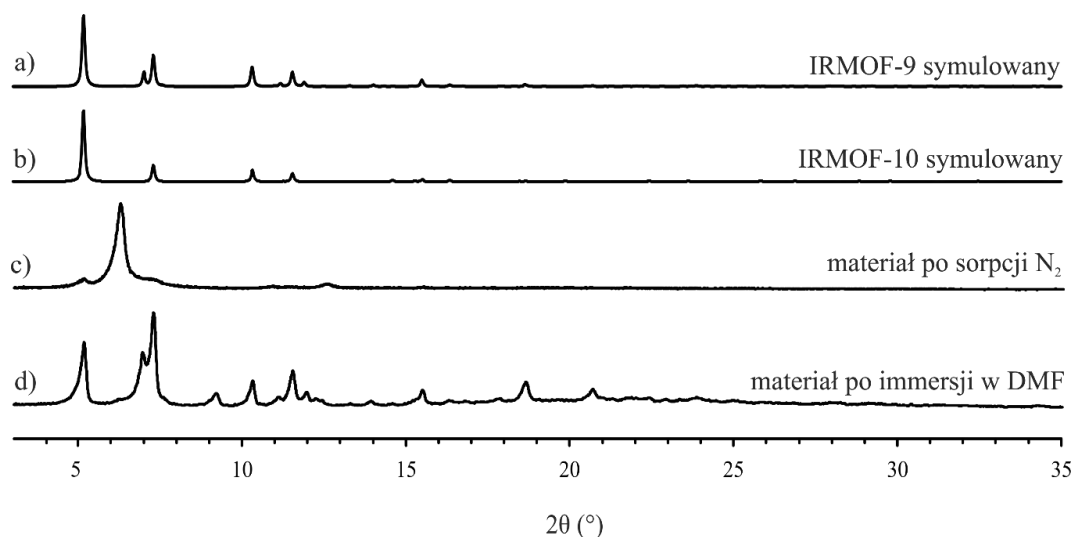
Rysunek 3.17. Widma  $^1\text{H}$ NMR a) benzamidu, b) kwasu  $\text{H}_2\text{BDA}$ , c) aktywowanego materiału IRMOF-10 roztworzonego w układzie  $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$ .

Badania sorpcyjne materiału IRMOF-10 wykonano w temperaturze 77 K otrzymując izotermę typu pierwszego (Rysunek 3.19), charakterystyczną dla materiałów mikroporowatych. Na jej podstawie wyznaczono powierzchnię właściwą za pomocą modelu BET, wynoszącą  $681 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Jest to wartość niższa od wartości literaturowej wynoszącej  $1904 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Względnie niska powierzchnia właściwa może być spowodowana zarówno pewnym stopniem amorfizacji próbki, jak i powstawaniem nieznannej fazy krystalicznej widocznej na dyfraktogramie, która może blokować dostęp do porów lub je wypełniać (Rysunek 3.14d).



Rysunek 3.16. Izoterma adsorpcji  $\text{N}_2$  (77K) materiału IRMOF-9.

Na uwagę zasługuje również fakt, że materiał po badaniach sorpcyjnych wykazujący znaczny stopień amorfizacji po umieszczeniu w świeżym roztworze DMF całkowicie odzyskuje swoją krystaliczność, a jego dyfraktogram pokrywa się z dyfraktogramem ulegającemu interpenetracji materiału IRMOF-9 (Rysunek 3.20). Jak dotąd to interesujące zjawisko nie zostało opisane dla materiałów IRMOF, jednak w literaturze istnieją przykłady materiałów MOF, w których zachodzi zjawisko odwracalnych przejść fazowych pomiędzy różnymi formami krystalicznymi.<sup>[132]</sup>



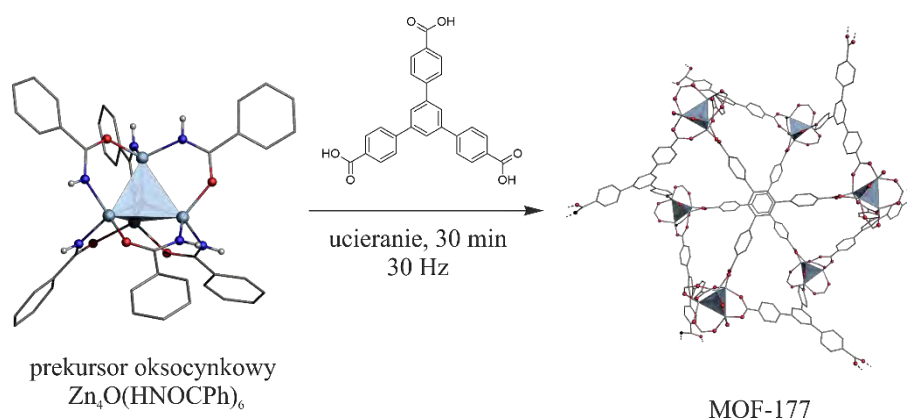
Rysunek 3.18. Dyfraktogramy: a) wzorcowy materiału IRMOF-9, b) wzorcowy materiału IRMOF-10, c) materiału po sorpcji N<sub>2</sub>, d) materiału po sorpcji N<sub>2</sub>, zanurzonego następnie w DMF.

Biorąc pod uwagę najnowsze doniesienia literaturowe o zastosowaniu amorficznych materiałów typu MOF,<sup>[128]</sup> mechanochemiczna metoda syntezy materiału IRMOF-10 jest bardzo interesująca i z pewnością wymaga dalszych badań w kierunku jej optymalizacji i zastosowania w chemii materiałów. Należy również przeprowadzić szczegółowe badania dotyczące przekształcenia się fazy amorficznej IRMOF-10 do fazy krystalicznej IRMOF-9. Amorficzne materiały MOF posiadające zdolność do przywracania krystaliczności w zetknięciu z rozpuszczalnikiem bądź jego parami są z powodzeniem wykorzystywane np. do tworzenia superstruktur nanocząstek materiałów MOF<sup>[133]</sup> oraz jako prekursorzy cienkich filmów krystalicznych.<sup>[134]</sup>

### 3.1.5. Badanie reakcji $Zn_4O(HNOCPH)_6$ z kwasem 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowym

Materiał MOF-177, zbudowany z SBU typu  $Zn_4O(-COO)_6$  i łączników 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowych, jest jednym z najbardziej rozpoznawalnych i najszerzej zbadanych cynkowych materiałów MOF.<sup>[135]</sup> Proponowane w literaturze sposoby jego syntezy dotyczyły głównie metod rozpuszczalnikowych z wykorzystaniem wysokiej temperatury, brak jest natomiast wzmianek o mechanochemicznych metodach syntezy tego materiału.

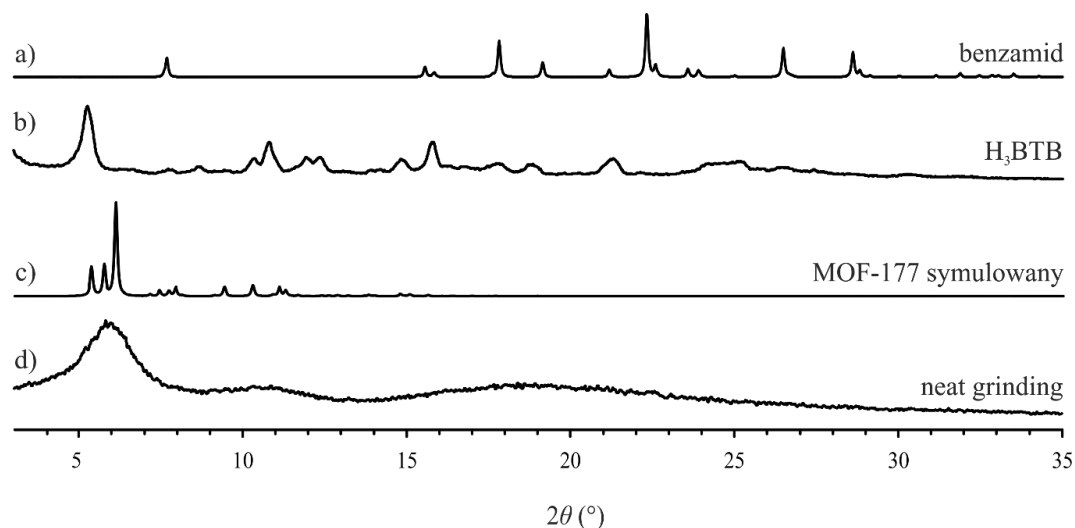
Badania, podobnie jak w przypadku opisanych w poprzednich rozdziałach reakcji  $Zn_4O(HNOCPH)_6$  z kwasami dikarboksyłowymi, rozpoczęto od zastosowania mechanochemicznej metody syntezy typu *neat grinding* zgodnie ze Schematem 3.4. W naczyniu agatowym o pojemności 10 ml umieszczono substraty: kompleks oksocynkowy  $Zn_4O(NHOCPh)_6$  i kwas 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowy ( $H_3BTC$ ) w stosunku molowym 1:2, oraz dwie kule agatowe o średnicy 7 mm. Następnie proces ucierania prowadzono przez 30 min z częstotliwością 30 Hz standardowo stosowaną w syntezie materiałów MOF w naszym laboratorium.



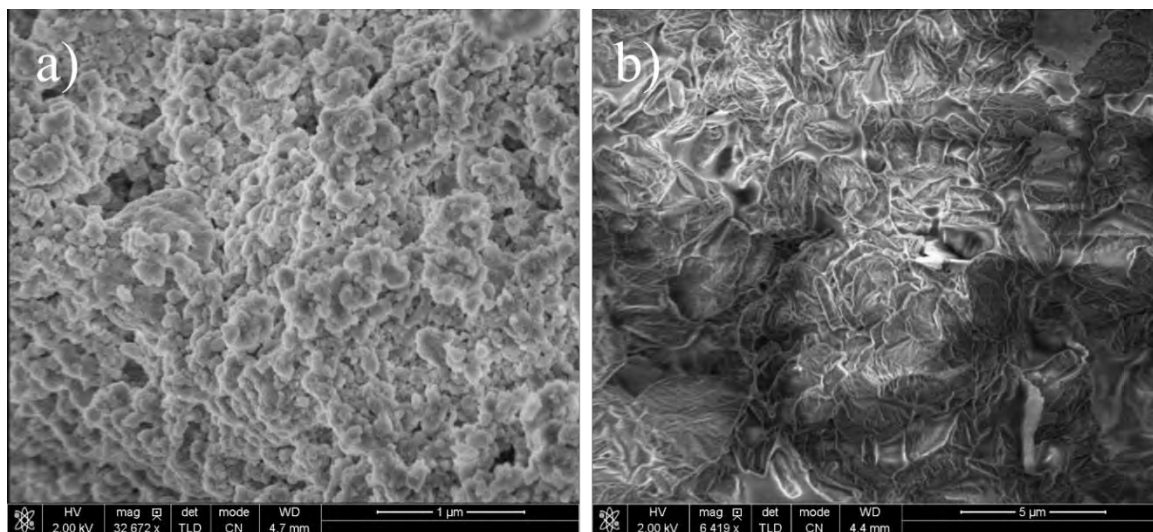
Schemat 3.4. Schemat mechanochemicznej reakcji otrzymywania materiału MOF-177.

Otrzymany w reakcji polikrystaliczny materiał poddano badaniu dyfraktometrii proszkowej PXRD w celu identyfikacji faz krystalicznych (Rysunek 3.21). Na dyfraktogramie mieszaniny poreakcyjnej (Rysunek 3.21d) widoczne są znacznie poszerzone refleksy w okolicach  $5-7^\circ$  i  $9-12^\circ 2\theta$ , tj. typowych zakresach dla materiału MOF-177 i kwasu  $H_3BTB$ . Ich położenie pokrywa się z grupami refleksów w symulowanym dyfraktogramie materiału (Rysunek 3.21c), jednak nie można na tej

podstawie jednoznacznie zidentyfikować fazy krystalicznej jako MOF-177. Nie zaobserwowano również refleksów pochodzących od substratu H<sub>3</sub>BTB i produktu ubocznego – benzamidu. Obraz dyfraktogramu jest charakterystyczny dla materiałów amorficznych. Amorficzny charakter materiału potwierdziło również obrazowanie SEM (Rysunek 3.22).



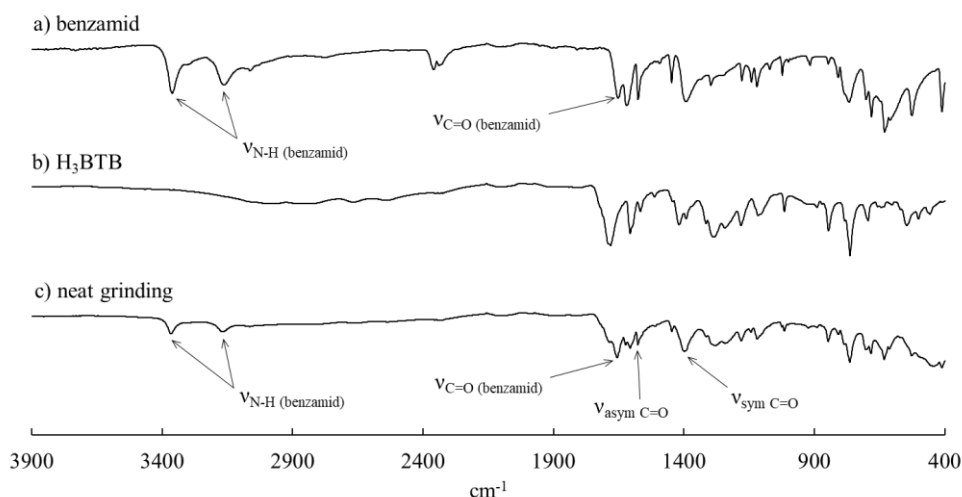
Rysunek 3.21. Dyfraktogramy wzorcowe: a) benzamidu, b) H<sub>3</sub>BTB, c) materiału MOF-177, d) Dyfraktogram mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej metodą neat grindng.



Rysunek 3.22. Obraz SEM mieszaniny poreakcyjnej (produkt reakcji pomiędzy Zn<sub>4</sub>O(HNOCPH)<sub>6</sub> i kwasem 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowym); a) metoda neat grinding b) metoda LAG po aktywacji THF.

Następnie przeprowadzono badanie otrzymanego materiału za pomocą metody FTIR. W widmie mieszaniny poreakcyjnej (Rysunek 3.23c) widoczne są dwa pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy karboksylanowej:  $\nu_{\text{sym}(\text{C}=\text{O})} = 1575 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{sym}(\text{C}=\text{O})} = 1394 \text{ cm}^{-1}$ , oraz pasma charakterystyczne dla drgań grupy amidowej pochodzące od benzamidu uwolnionego w trakcie reakcji:  $\nu_{\text{asym}(\text{NH})} = 3360 \text{ cm}^{-1}$ ,

$\nu_{\text{sym(NH)}} = 3160 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\nu_{\text{(C=O)}} = 1655 \text{ cm}^{-1}$ . Świadczy to o deprotonacji kwasu karboksylowego i uwolnieniu liganda benzamidowego.

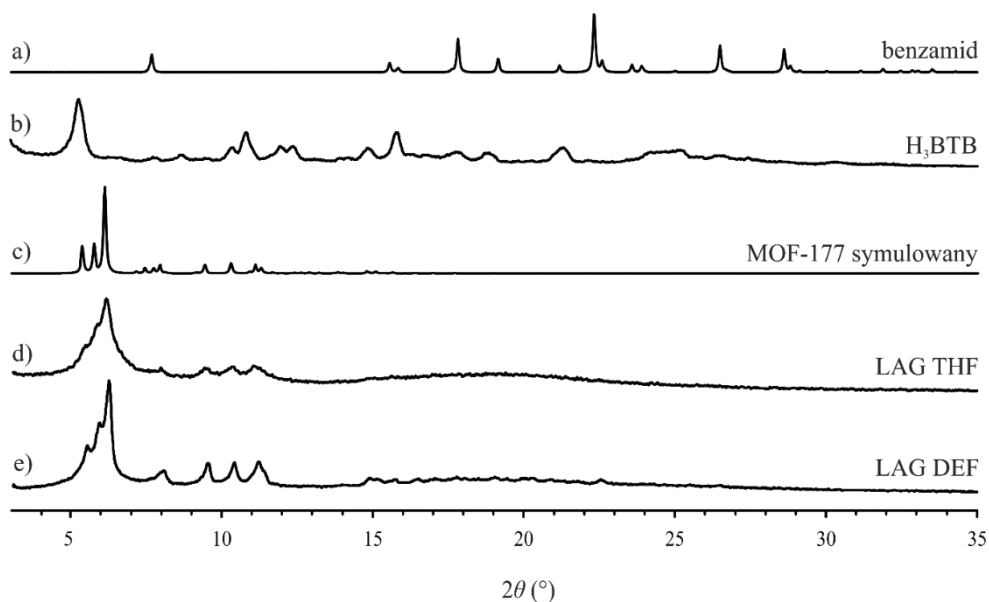


Rysunek 3.23. Widma FTIR: a) benzamidu, b)  $\text{H}_3\text{BTB}$ , c) mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej metodą neat grinding.

Ponieważ reakcja mechanochemiczna bez udziału cieczy nie prowadziła do uzyskania dobrze wykształconej fazy krystalicznej, w kolejnym etapie zastosowano metodę LAG wybierając DEF jako ciecz wspomagającą. Wybór tej cieczy był podyktowany jej standardowym użyciem w klasycznej solwotermalnej syntezie materiału MOF-177.<sup>[135]</sup> Dla porównania przeprowadzono również reakcję z dodatkiem THF. W naczyniu agatowym o pojemności 10 ml zaopatrzonym w dwie kule agatowe o średnicy 7 mm umieszczono kompleks oksocynkowy  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{HNOCPH})_6$  i  $\text{H}_3\text{BTC}$  w stosunku molowym 1:2. Następnie dodano DEF w ilości kilku kropel w celu utworzenia konsystencji pasty (szczegółowy opis reakcji zamieszczony został w Rozdziale 5.1). Reakcje prowadzono w młynie miksującym przez 30 min i przy częstotliwości 30 Hz. Otrzymany polikrystaliczny materiał poddano badaniu dyfrakcji proszkowej PXRD, a następnie analizie w celu ustalenia składu faz krystalicznych w mieszaninie poreakcyjnej, porównując otrzymany dyfraktogram z wzorcowymi: substratów, materiału MOF-177 oraz otrzymanym metodą LAG z użyciem THF (Rysunek 3.24). W otrzymanych dyfraktogramach proszkowych (d,e) widoczna jest faza krystaliczna materiału MOF-177 o różnym stopniu krystaliczności w zależności od użytej cieczy wspomagającej. Grupy refleksów w zakresie  $5\text{-}7^\circ 2\theta$  i  $9\text{-}12^\circ 2\theta$  są poszerzone ale dobrze wykształcone, co wskazuje na mały rozmiar krystalitów powstałego materiału

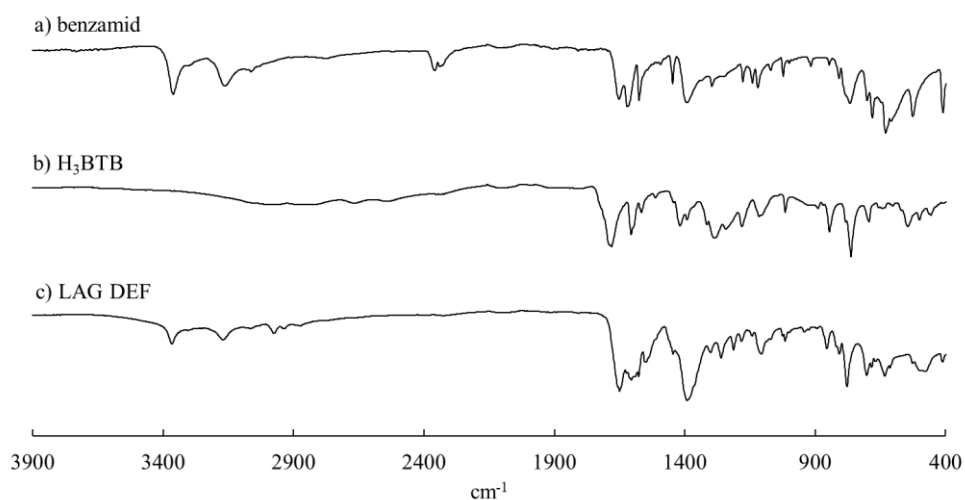


MOF-177. W obydwu przypadkach nie zaobserwowano refleksów od kwasu H<sub>3</sub>BTB i benzamidu.



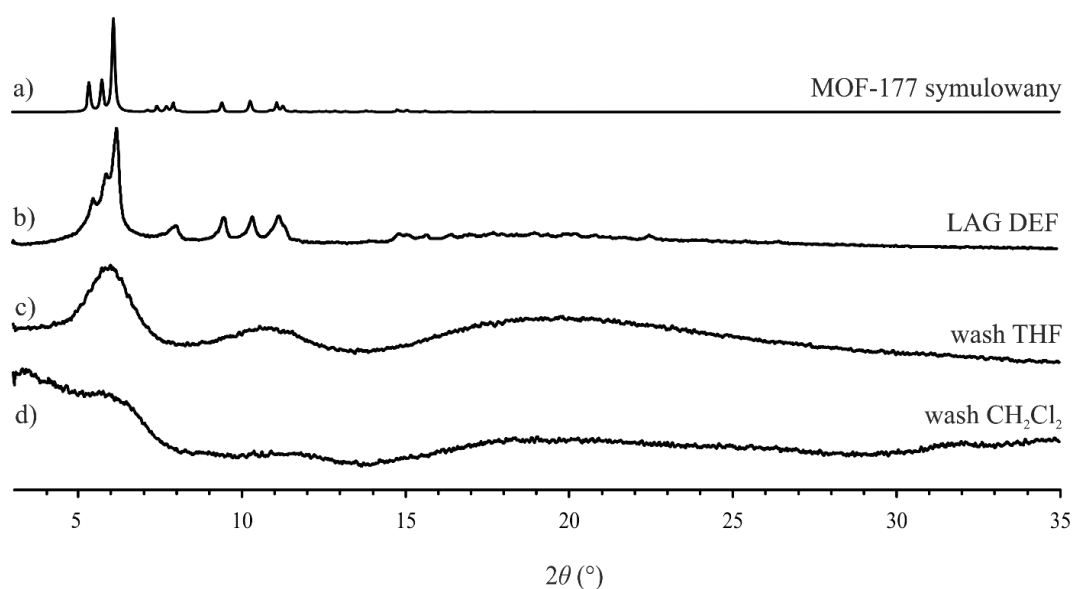
Rysunek 3.24. Dyfraktogramy: a) benzamidu, b) H<sub>3</sub>BTB, c) wzorcowy materiał MOF-177, d) mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej metodą neat grinding (THF), e) mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej metodą neat grinding (DEF).

W celu dodatkowego potwierdzenia konwersji reakcji wykonano analizę FTIR. Widmo mieszaniny poreakcyjnej (Rysunek 3.25c) wskazuje na obecność benzamidu w produktach reakcji (pasma 3100-3400 cm<sup>-1</sup> charakterystyczne dla drgań symetrycznych i asymetrycznych wiązania N-H grupy amidowej), oraz pojawienie się pasm absorpcji przy 1380 cm<sup>-1</sup> i 1535 cm<sup>-1</sup> charakterystycznych kolejno dla drgań symetrycznych i asymetrycznych zdeprotonowanej grupy karboksylowej materiału MOF-177.



Rysunek 3.25. Widma FTIR: a) benzamidu, b) H<sub>3</sub>BTB, c) mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej metodą LAG z użyciem DEF.

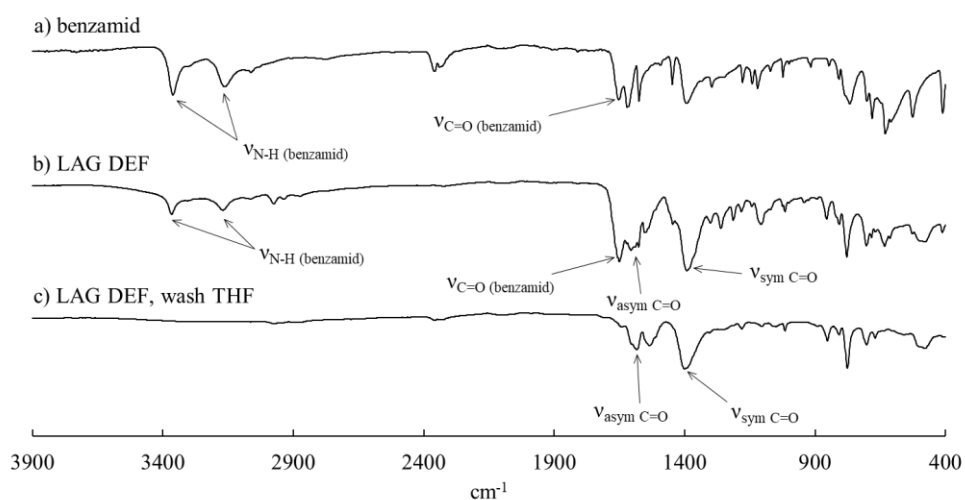
Do oczyszczania i dalszych badań wykorzystano materiał powstały przy użyciu DEF jako cieczy wspomagającej (Rysunek 3.24e), ponieważ wykazywał lepszą krystaliczność niż materiał uzyskany przy pomocy THF. W celu usunięcia resztek nieprzereagowanych substratów, cieczy wspomagającej i produktów ubocznych (benzamid), mieszaninę poreakcyjną poddano procedurze oczyszczania poprzez trzykrotne przemycie niskowrzącymi rozpuszczalnikami organicznymi (THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) i następane wysuszenie pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej. Do identyfikacji faz krystalicznych, tak jak w poprzednich przypadkach, wykonano badania PXRD materiałów i zestawiono z wzorcowym dyfraktogramem materiału MOF-177 (Rysunek 3.26). Analiza dyfraktogramów wykazała, że obydwie próby oczyszczania materiału zarówno z użyciem THF, jak i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Rysunek 3.26c-d) spowodowały zanik krystaliczności materiałów.



Rysunek 3.26. Dyfraktogramy: a) wzorcowy materiału MOF-177, b) mieszaniny poreakcyjnej z użyciem DEF, c) materiału po przemyciu THF, d) materiału po przemyciu CHCl<sub>3</sub>.

Można zaobserwować znacznie poszerzone refleksy w zakresie 5-7° 2θ i 9-12° 2θ. Próby aktywacji krystalicznych materiałów MOF prowadzące do ich amorfizacji są dobrze opisane w literaturze i polegają na zjawisku zapadania się sieci krystalicznej.<sup>[136]</sup> Procedurę oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej za pomocą THF zweryfikowano przy pomocy analizy FTIR. W widmie próbki materiału MOF-177 po przemyciu THF (Rysunek 3.27c) zaobserwowano pasma odpowiedzialne za drgania asymetryczne i symetryczne w zdeprotonowanej grupie karboksylanowej, kolejno  $\nu_{\text{asym}(\text{C}=\text{O})} = 1535 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{sym}(\text{C}=\text{O})} = 1380 \text{ cm}^{-1}$ . Nie zaobserwowano natomiast pasm charakterystycznych dla grup -NH<sub>2</sub> i -C=O ( $\nu_{\text{asym}(\text{NH})} = 3360 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{sym}(\text{NH})} = 3160 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1655 \text{ cm}^{-1}$ ), co

sugeruje, że materiał po oczyszczeniu nie zawierał benzamid. Analiza FTIR potwierdza dodatkowo obecność zdeprotonowanych ligandów karboksylanowych w materiale MOF.

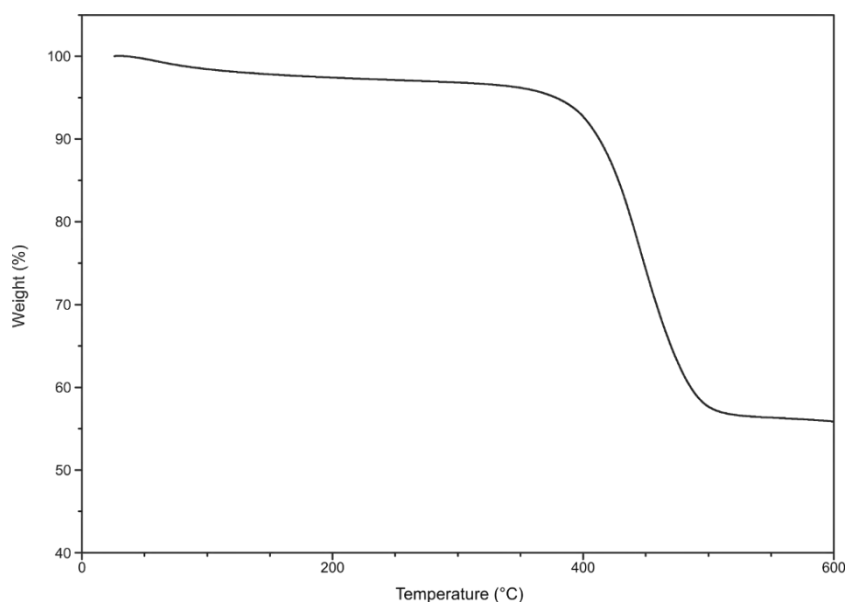


Rysunek 3.27. Widma FTIR: a) benzamidu, b) mieszaniny poreakcyjnej, c) materiału po przemyciu THF

Morfologię otrzymanego materiału MOF-177 oceniono na podstawie obrazowania SEM. Na Rysunku 3.22b obserwujemy amorficzny obraz materiału po aktywacji THF, który jest spójny z dyfraktogramem (Rysunek 3.26c).

### 3.1.6. Badanie stabilności termicznej oraz właściwości sorpcyjnych materiału MOF-177 otrzymanego metodą LAG

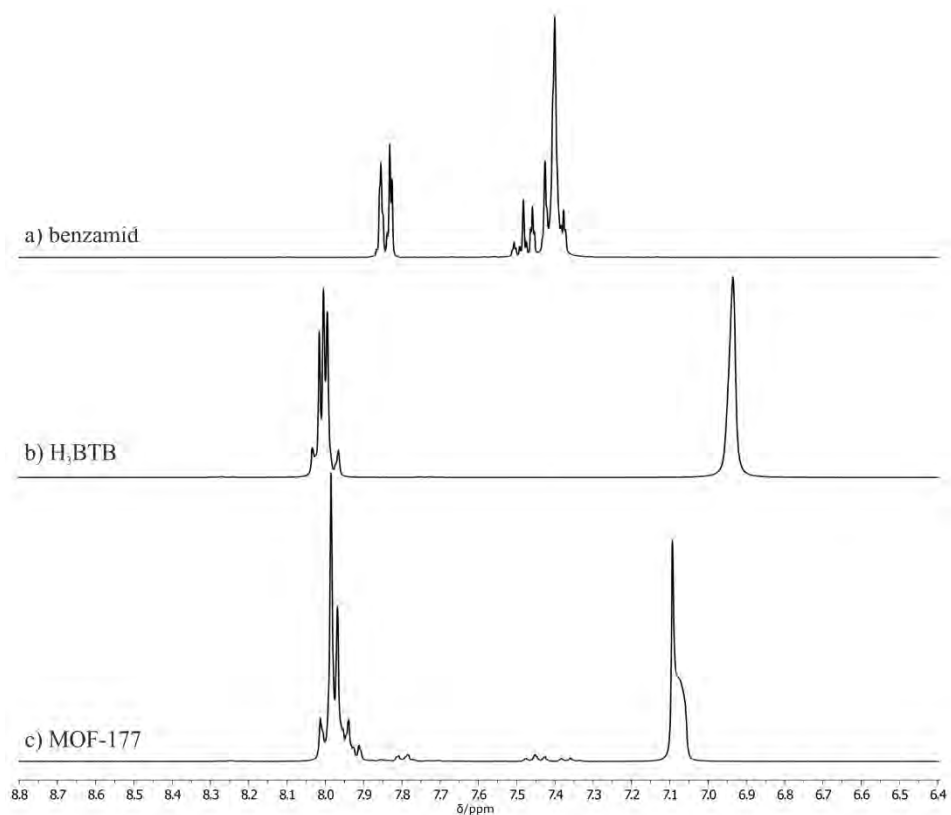
W kolejnym etapie zbadano stabilność termiczną otrzymanego materiału MOF-177. Analizę TG wykonano w przepływie powietrza ogrzewając próbkę z szybkością 5 °C/min do temperatury 600 °C. Analiza krzywej termogramu (Rysunek 3.28) wykazała niewielki spadek początkowy masy próbki o około 3% do temperatury około 150 °C, który powiązano z utratą zaadsorbowanych cząsteczek wody i resztkowych ilości THF. Rozkład materiału MOF-177 następuje w temperaturze około 350 °C o czym świadczy znaczny spadek masy.



Rysunek 3.28. Krzywa termogravimetryczna otrzymanego materiału MOF-177.

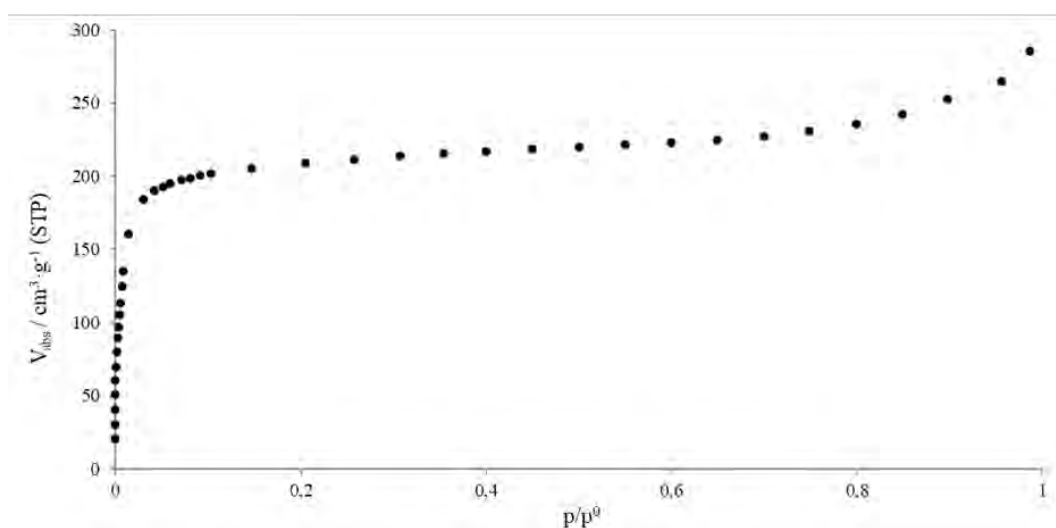
Badania zdolności sorpcyjnych otrzymanego materiału MOF-177 poprzedziła mająca na celu usunięcie lotnych zanieczyszczeń aktywacja materiału, polegająca na umieszczeniu go w próżni i ogrzaniu w temperaturze 100 °C przez 12 h. Uprzednie wykonanie analizy TG pokazało, że wybrana do aktywacji temperatura jest odpowiednia i nie powoduje rozkładu materiału MOF-177. Aby potwierdzić skuteczność procesu aktywacji próbkę poddano analizie spektroskopii  $^1\text{H}$  NMR. Próbkę do badań roztworzono w mieszaninie  $d_6\text{-DMSO}/\text{DCI}$ . Otrzymane widmo zestawiono z widmami benzamidu i kwasu  $\text{H}_3\text{BTB}$ . Z analizy widm wynika, że badany materiał zawiera śladowe ilości

benzamidu, który nie został usunięty podczas standardowej procedury aktywacji (Rysunek 3.29).



Rysunek 3.29. Widma  $^1\text{H}$  NMR a) benzamidu, b)  $\text{H}_3\text{BTB}$ , c) aktywowanego materiału MOF-177 roztworzonego w  $\text{d}_6$ -DMSO z dodatkiem kropli DCl.

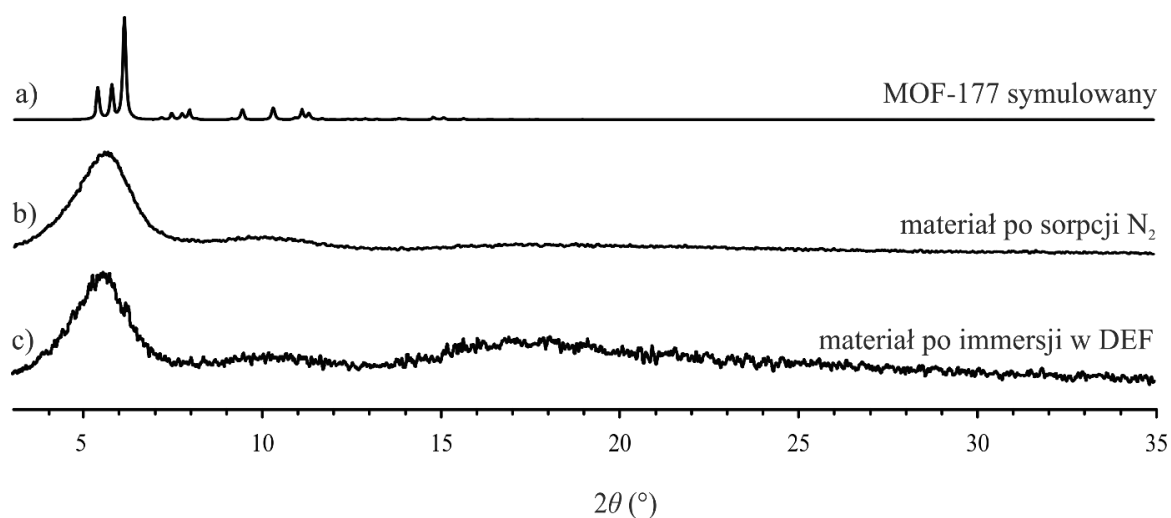
Proces adsorpcji  $\text{N}_2$  dla aktywowanego materiału MOF-177 przeprowadzono w temperaturze 77 K otrzymując izotermę adsorpcji typu pierwszego, która charakteryzuje się przebiegiem typowym dla materiałów mikroporowatych (Rysunek 3.30). Najwyższą



Rysunek 3.30. Izoterma adsorpcji  $\text{N}_2$  (77K) materiału MOF-177.

wartość zaadsorbowanego azotu określono na  $285 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  w warunkach STP. Na jej podstawie wyznaczono powierzchnię właściwą BET wynoszącą  $798 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Jest to wartość niższa od wartości dla materiału otrzymywanego metodami konwencjonalnymi ( $4500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Niższa porowatość materiału może wynikać ze zjawiska zapadania się struktury krystalicznej materiału MOF pod wpływem sił kapilarnych,<sup>[136]</sup> oraz śladowej ilości benzamidu blokującego pory materiału MOF-177.

Spodziewając się podobnego zjawiska zwiększenia krystaliczności jak w przypadku materiału IRMOF-10, amorficzną próbkę materiału MOF-177 po badaniach sorpcyjnych poddano immersji w świeżym roztworze DEF i następnie wykonano analizę PXRD. Porównując uzyskane dyfraktogramy (Rysunek 3.31) nie zaobserwowano jednak znaczących zmian w krystaliczności. Ta zaskakująca obserwacja wymaga dokładniejszego, systematycznego badania, które powinno objąć zachowania innych amorficznych materiałów MOF opartych na SBU typu  $\text{Zn}_4\text{O}(-\text{COO})_6$  i ustalić jakie czynniki determinują zdolność rekrytalizacji materiałów MOF.



Rysunek 3.31. Dyfraktogramy: a) wzorcowy materiału MOF-177, b) materiału MOF-177 po sorpcji N<sub>2</sub>, c) materiału MOF-177 po sorpcji N<sub>2</sub>, zanurzonego następnie w DEF.

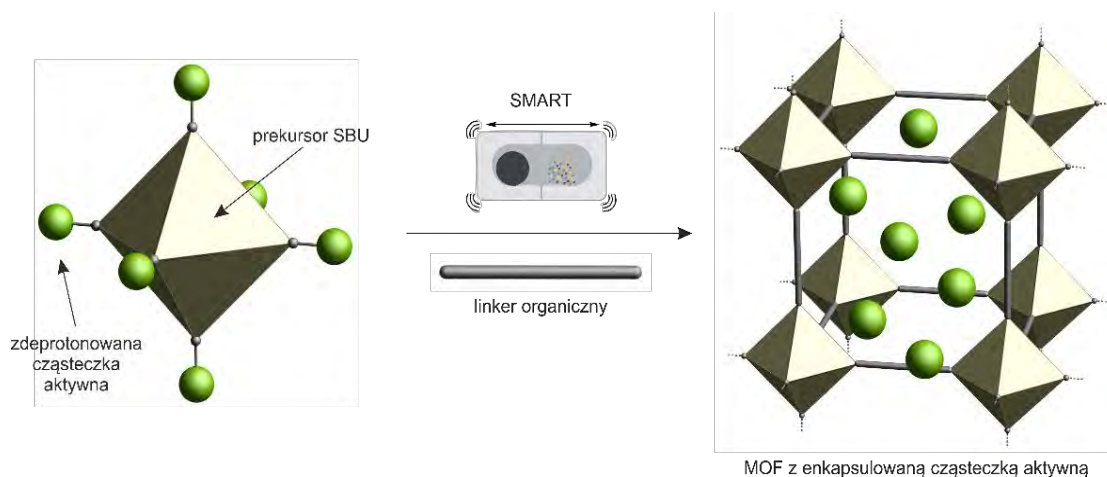
Podsumowując, przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie kompleksu oksocynkowego  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{HNOCPH})_6$  jako prekursora w mechanochemicznej reakcji pozwoliło na otrzymanie i scharakteryzowanie szeregu materiałów porowatych typu MOF opartych na SBU typu  $\text{Zn}_4\text{O}(-\text{COO})_6$ . Wykazano uniwersalność metody SMART zarówno w przypadku użycia ligandów dikarboksylowych (IRMOF-3, IRMOF-9/10), jak również trikarboksylowych (MOF-177). Wyniki badań przedstawionych w tej części zostały opublikowane w czasopiśmie *Inorganic Chemistry*.<sup>[137]</sup> Otrzymane materiały zostały

scharakteryzowane metodą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD), spektroskopią w podczerwieni (FTIR), skaningową mikroskopią elektronową (SEM). Na podstawie badań sorpcyjnych wyznaczono również powierzchnie właściwe otrzymanych materiałów. Zauważono, że wraz ze wzrostem długości (wielkości) liganda organicznego w materiale MOF otrzymanym mechanochemicznie rośnie ryzyko wystąpienia zjawiska zapadania się struktury, a co za tym idzie amorfizacja materiału. Należy zaznaczyć również, że w przeprowadzonych badaniach w kilku przypadkach efektem syntezy mechanochemicznej są amorficzne materiały MOF. Ta nie zawsze dobrze kojarząca się właściwość w chemii materiałów krystalicznych może zostać z powodzeniem przekuta w niewątpliwy atut pomocny przy konstruowaniu nowoczesnych materiałów o różnych funkcjonalnościach. Pokazują to liczne badania wykorzystujące amorficzne materiały MOF, poruszające takie zagadnienia jak enkapsulacja cząsteczek gościa,<sup>[138]</sup> odwracalny proces magazynowania gazu za pomocą amorfizacji indukowanej ciśnieniem,<sup>[139]</sup> przechowywanie niebezpiecznych cząsteczek,<sup>[140]</sup> czy uwalnianie leków.<sup>[141]</sup> Opisana uniwersalność metody SMART pozwala również przypuszczać, że znalazłaby ona szerokie zastosowanie w konstruowaniu materiałów funkcjonalnych dla wielu innych układów reakcyjnych angażujących zaprojektowane metaliczne prekursory molekularne i łączniki organiczne.

### **3.2. Opracowanie mechanochemicznej syntezy materiałów typu MOF połączonej z jednoczesną enkapsulacją cząsteczek bioaktywnych**

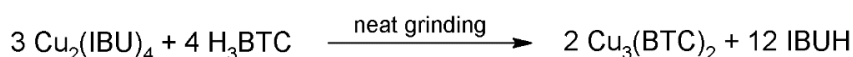
Jedną ze znamiennych właściwości materiałów typu MOF jest ich otwarta porowatość i duża powierzchnia właściwa. Wykorzystanie tych cech jest intensywnie eksplorowane przez wiele grup badawczych w kontekście selektywnej adsorpcji/rozdziaw małych molekuł<sup>[142]</sup> i ich magazynowaniu.<sup>[143]</sup> Te szczególne właściwości stały się również interesującym polem do badań z pogranicza chemii materiałowej i medycyny w kierunku wykorzystania wolnych przestrzeni w materiałach typu MOF do enkapsulacji i kontrolowanego uwalniania cząsteczek biologicznie aktywnych.<sup>[144,145]</sup> Jak przedstawiono w Rozdziale 2.1.1 części literaturowej, enkapsulacja małych cząsteczek organicznych w materiałach typu MOF zazwyczaj prowadzona jest w procesie impregnacji uprzednio zsyntezowanego i oczyszczonego materiału ich roztworem o odpowiednim stężeniu. Metoda ta wymaga czasochłonnych przygotowań, m.in. długotrwałego protokołu oczyszczania i aktywowania materiału MOF. Poza dodatkowymi procesami jednostkowymi posiada również szereg ograniczeń w postaci np. trudnej do przewidzenia efektywności enkapsulacji, czy konieczności doboru rozpuszczalnika który nie oddziałuje z materiałem MOF i dobrze rozpuszcza substancję enkapsulowaną. Celem postawionym w tej części pracy było opracowanie bezrozpuszczalnikowej syntezy mechanochemicznej materiału MOF z jednoczesną enkapsulacją cząsteczki leku pochodzącej od prekursora SBU, przy użyciu metody SMART. Takie podejście otwiera możliwość przeprowadzenia procesu enkapsulacji na poziomie molekularnym w sposób wysoce wydajny, z pominięciem przygotowania aktywowanego materiału MOF oraz roztworu impregnatu. Zaproponowano modelowy układ reakcyjny z wykorzystaniem prekursora materiału MOF zawierającego zarówno budulec węzła, jak i będącego prekursorem leku (Schemat 3.5).





Schemat 3.5. Schematyczne ujęcie modelowej reakcji mechanochemicznej enkapsulacji cząsteczki aktywnej w materiale MOF.

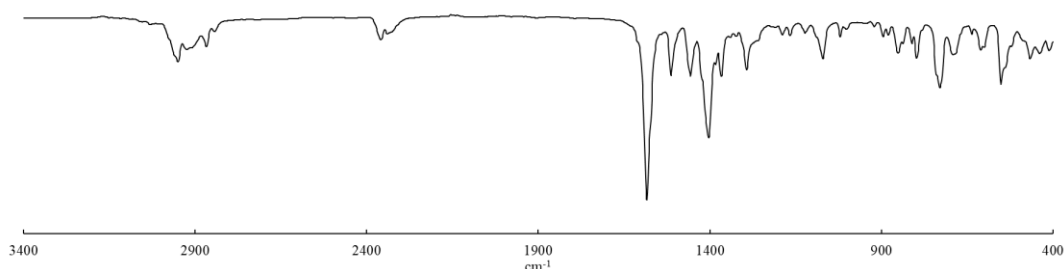
Ostatnie badania literaturowe pokazały, że mechanochemiczna transformacja uwodnionego octanu miedzi  $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  do materiału HKUST-1 ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ) zachodzi w szybki, niskoenergetyczny i wydajny sposób.<sup>[146,147]</sup> Produktem ubocznym w tej reakcji jest kwas octowy, który w trakcie jej trwania lokuje się w porach powstającego materiału HKUST-1. Aby przeprowadzić dowód słuszności koncepcji zaproponowano układ reakcji polegający na syntezie prekursora metalicznego stabilizowanego zdeprotonowaną formą leku, a następnie jego transformację do materiału MOF z użyciem mechanochemicznej metody SMART. Zgodnie ze Schematem 3.6 mechanochemiczna reakcja pomiędzy miedziową solą ibuprofenu  $\text{Cu}_2(\text{IBU})_4$  a kwasem  $\text{H}_3\text{BTC}$  powinna w podobny sposób prowadzić do inkorporacji cząsteczek ibuprofenu w powstającej sieci materiału HKUST-1. Rozmiar porów materiału HKUST-1 wynosi od 10 Å do 14 Å, co pozwala przypuszczać, że wolne przestrzenie w tym materiale powinny być dostępne dla molekuł ibuprofenu ( $\sim 5 \times 10$  Å). W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano z powodzeniem kompozyt  $\text{IBU}@\text{HKUST-1}$ , który scharakteryzowano, a następnie zbadano profil uwalniania ibuprofenu w PBS.



Schemat 3.6.

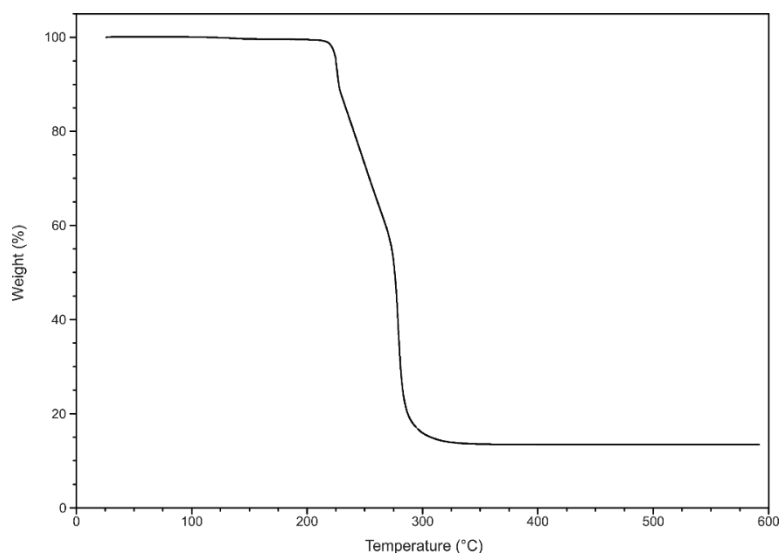
### 3.2.1. Synteza prekursora $\text{Cu}_2(\text{IBU})_4$ i transformacja do kompozytu $\text{IBU}@\text{HKUST-1}$

Pierwszym etapem była synteza prekursora  $\text{Cu}_2(\text{IBU})_4$  z wykorzystaniem metody literaturowej.<sup>[148]</sup> Do roztworu ibuprofenu w etanolu dodano roztwór octanu miedzi (II) w wodzie w proporcjach molowych 2:1, a następnie oba roztwory zmieszano w temperaturze pokojowej. Zaobserwowano wytrącenie się turkusowoniebieskiego osadu, który został odfiltrowany, przemyty kilkakrotnie wodą oraz zimnym etanolem, a następnie wysuszony pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej (szczegółowy opis syntezy znajdują się w Rozdziale 5.2). Produkt reakcji poddano analizie za pomocą spektroskopii FTIR. W widmie otrzymanego materiału (Rysunek 3.32) zidentyfikowano charakterystyczne pasma dla drgań grup karboksylanowych, o długości fali  $\nu_{\text{asym}(\text{COO})} = 1583 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{sym}(\text{COO})} = 1403 \text{ cm}^{-1}$ , które są zgodne z danymi literaturowymi.<sup>[148]</sup> Różnica wartości liczb falowych wynosząca  $\Delta = 180 \text{ cm}^{-1}$  sugeruje budowę kompleksu typu *paddle-wheel*.<sup>[149]</sup>



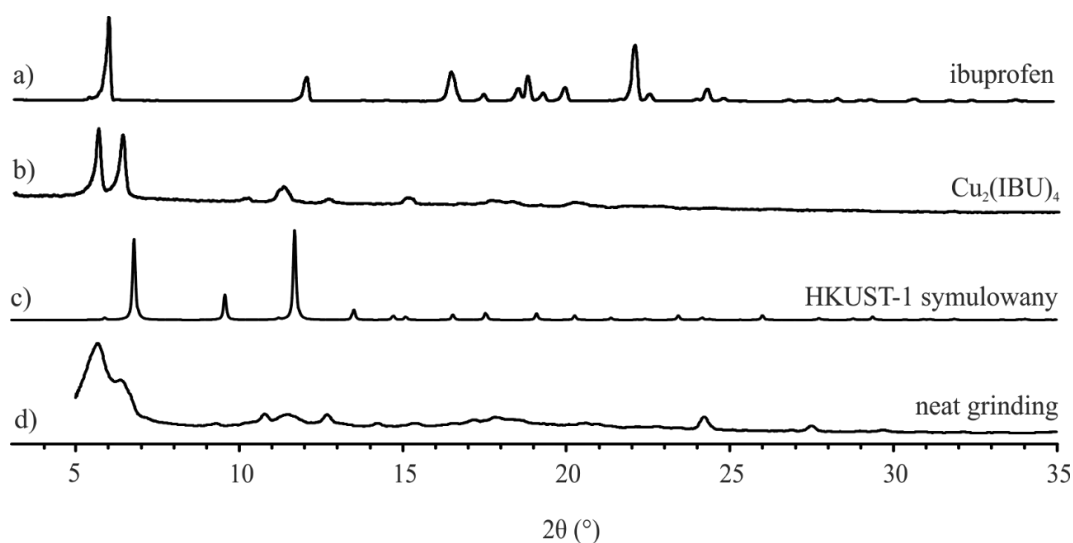
Rysunek 3.32. Widmo FTIR kompleksu  $\text{Cu}_2(\text{IBU})_4$ .

Uzyskany materiał poddano również badaniu TG w celu ustalenia, czy kompleks zawiera skoordynowaną wodę lub etanol. Analiza termogramu otrzymanego materiału (Rysunek 3.33) nie ukazała znaczącego spadku masy do  $225 \text{ }^\circ\text{C}$ , co wskazuje na brak skoordynowanych cząsteczek rozpuszczalnika.



Rysunek 3.33. Termogram kompleksu  $\text{Cu}_2(\text{IBU})_4$ .

Pomimo braku jednoznacznego stwierdzenia budowy związku za pomocą badań rentgenostrukturalnych postanowiono użyć tak scharakteryzowanego prekursora  $\text{Cu}_2(\text{IBU})_4$  w reakcji mechanochemicznej z  $\text{H}_3\text{BTC}$ . W naczyniu agatowym o pojemności 10 ml umieszczono reagenty w stechiometrii 3:4 z jedną kulą agatową o średnicy 10 mm i ucierano w młynie miksującym przez 25 min z częstotliwością 25 Hz. W celu analizy składu faz krystalicznych mieszaninę poreakcyjną poddano badaniu dyfraktometrii proszkowej, a uzyskany dyfraktogram porównano z dyfraktogramami wzorcowymi. Na dyfraktogramie mieszaniny poreakcyjnej (Rysunek 3.34d) zaobserwowano dwa mocno poszerzone refleksy w zakresie  $5\text{-}7^\circ 2\theta$ , których położenie wskazuje na tożsamość z fazą krystaliczną prekursora  $\text{Cu}_2(\text{IBU})_4$  o zmniejszonym stopniu krystaliczności. Nie



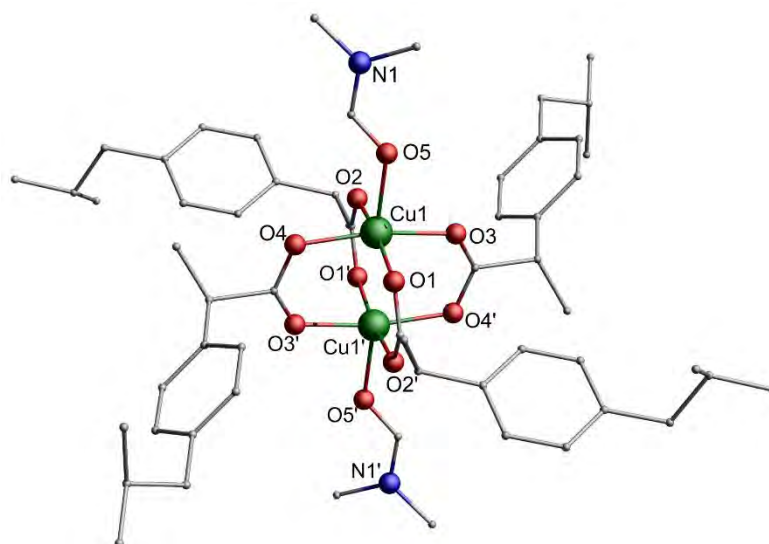
Rysunek 3.34. Dyfraktogramy: a) ibuprofenu, b) kompleksu  $\text{Cu}_2(\text{IBU})_4$ , c) materiału HKUST-1, d) mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej metodą neat grinding.

odnotowano obecności refleksów charakterystycznych dla materiału HKUST-1 (6,7°, 9,5°, 11,6° 2θ).

Prekursor  $\text{Cu}_2(\text{IBU})_4$  posiada w swojej budowie dwie wolne pozycje aksjalne na atomach miedzi, które są zdolne do koordynacji rozpuszczalnika. Postawiono więc hipotezę, że obecność skoordynowanego do klastra rozpuszczalnika pozwoli połączyć ze sobą metodę przeprowadzania reakcji w ciele stałym (neat grinding) oraz metodę LAG ze względu na znaczący udział masowy DMF w solwatowanym prekursorze (ponad 13%).

### 3.2.2. Synteza prekursora $[\text{Cu}_2(\text{IBU})_4] \cdot 2\text{DMF}$ i transformacja do kompozytu $\text{IBU}@\text{HKUST-1}$

Do syntezy solwatowanego prekursora użyto uprzednio zsyntezowanego kompleksu  $\text{Cu}_2(\text{IBU})_4$ . W wyniku jego powolnej krystalizacji z roztworu DMF w temperaturze pokojowej otrzymano duże ciemnozielone monokryształy prekursora  $[\text{Cu}_2(\text{IBU})_4] \cdot 2\text{DMF}$ , które następnie poddano analizie rentgenograficznej (Rysunek 3.35). Szczegółową syntezę kompleksu podano w Rozdziale 5.2



Rysunek 3.35. Struktura molekularna  $[\text{Cu}_2(\text{IBU})_4] \cdot 2\text{DMF}$ .

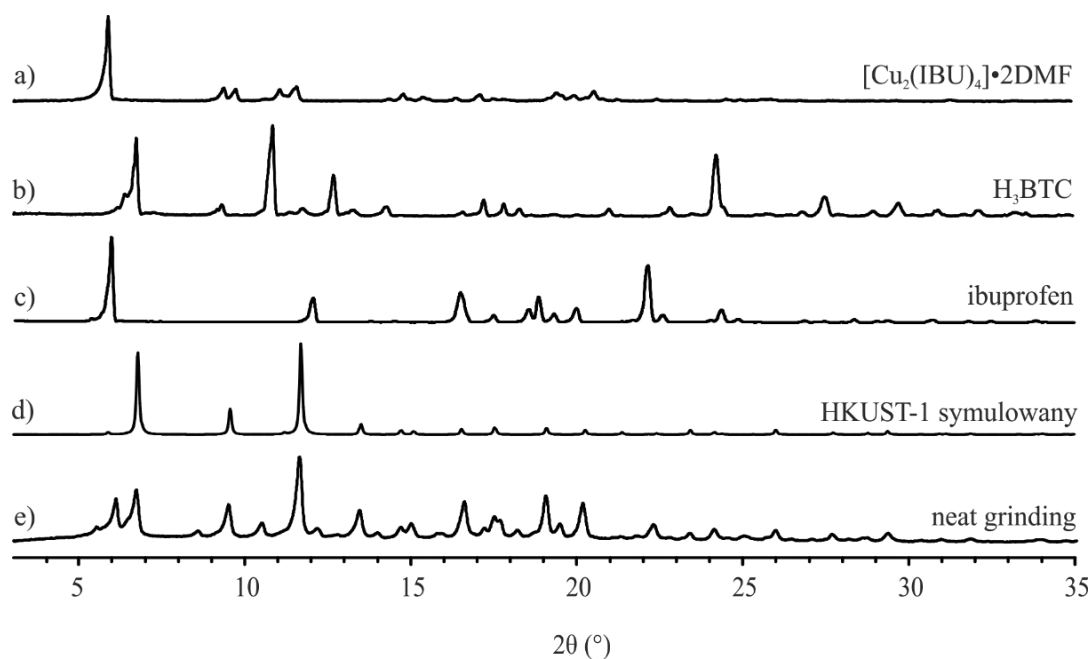
Struktura molekularna  $[\text{Cu}_2(\text{IBU})_4] \cdot 2\text{DMF}$  składa się z dwóch centrosymetrycznych jednostek, w których każdy jon  $\text{Cu}^{2+}$  przyjmuje koordynację nieznacznie zaburzonej piramidy tetragonalnej  $\text{CuO}_5$ . Podstawę piramidy stanowią cztery atomy tlenu pochodzące od czterech grup karboksylanowych ibuprofenu, a w pozycji aksjalnej znajduje się atom tlenu od skoordynowanej cząsteczki DMF. Długość wiązania  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{ibuprofen}}$  zawiera się

w przedziale 1,960 Å do 1,977 Å, natomiast długość wiązania Cu-O<sub>DMF</sub> wynosi 2,121 Å. Wybrane długości wiązań i kąty zestawiono w Tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°) dla związku [Cu<sub>2</sub>(IBU)<sub>4</sub>]·2DMF.

[Cu <sub>2</sub> (IBU) <sub>4</sub> ]·2DMF			
Cu1-O1	1,968(6)	O1-C1-O2'	126,0(8)
Cu1-O2	1,977(6)	O3-C13-O4'	128,6(8)
Cu1-O3	1,960(8)	O1-Cu1-O3	89,5(3)
Cu1-O4	1,969(8)	O1-Cu1-O4	89,1(3)
Cu1-O5	2,121(5)	O1-Cu1-O5	96,2(2)
C1-O1	1,268(8)	O2-Cu1-O4	88,9(3)
C1-O2	1,243(1)	O3-Cu1-O5	91,5(2)

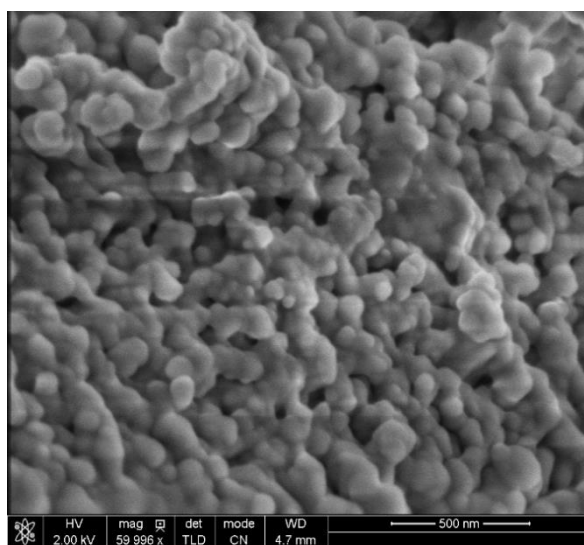
Mając dobrze scharakteryzowany strukturalnie prekursor przystąpiono do badania reakcji mechanochemicznej z kwasem 1,3,5-benzenotrikarboksylowym prowadzącej do otrzymania kompozytu IBU@HKUST-1. Reagenty w stechiometrii 3:4 umieszczono w naczyniu agatowym o pojemności 10 ml z jedną kulą agatową o średnicy 10 mm i ucierano w młynie miksującym przez 25 min z częstotliwością 25 Hz. W celu analizy składu faz krystalicznych materiał poddano badaniu metodą dyfraktometrii proszkowej PXRD. Zestawienie otrzymanego dyfraktogramu mieszaniny poreakcyjnej z dyfraktogramami substratów i produktów przedstawiono na Rysunku 3.36.



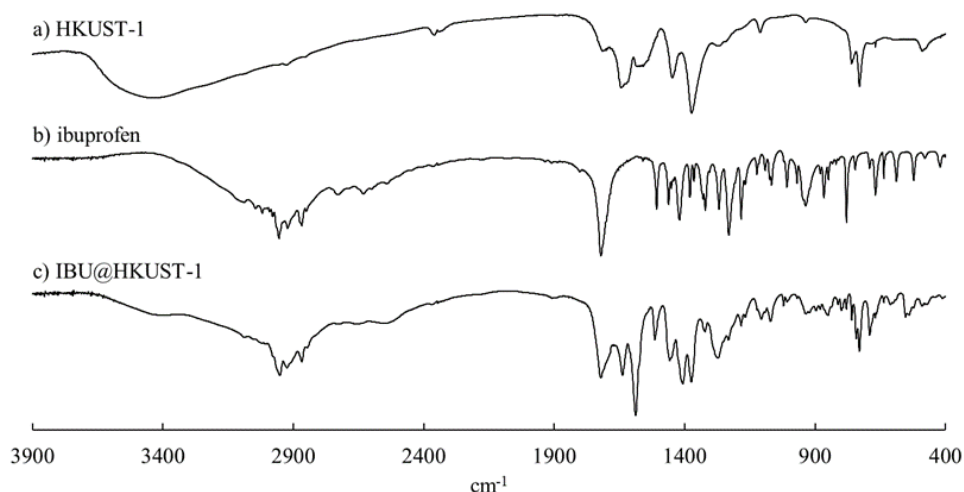
Rysunek 3.36. Dyfraktogramy: a) kompleksu [Cu<sub>2</sub>(IBU)<sub>4</sub>]·2DMF, b) kwasu H<sub>3</sub>BTC, c) ibuprofenu, d) HKUST-1, e) mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej metodą neat grinding

Z analizy dyfraktogramów wynika, że w mieszaninie poreakcyjnej (Rysunek 3.36e) brak jest fazy krystalicznej substratów. Obecne są natomiast refleksy charakterystyczne dla produktów reakcji tj. ibuprofenu przy kątach:  $6^\circ$ ,  $16,5^\circ$ ,  $22^\circ$   $2\theta$  oraz materiału HKUST-1 przy kątach:  $6,7^\circ$ ,  $9,5^\circ$ ,  $11,6^\circ$   $2\theta$ .

Aby zbadać morfologię otrzymanego kompozytu i określić wielkość krystalitów materiał poddano obrazowaniu SEM (Rysunek 3.37). Analiza morfologii materiału ukazała nanometrycznej wielkości krystality o rozmiarach 30 – 120 nm.



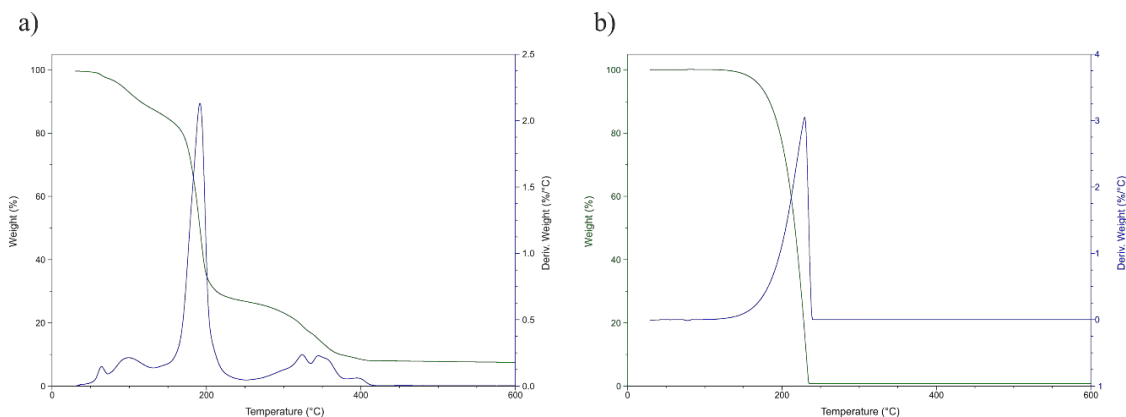
Rysunek 3.37. Obraz SEM kompozytu IBU@HKUST-1



Rysunek 3.38. Widma FTIR: a) HKUST-1, b) ibuprofenu, c) kompozytu IBU@HKUST-1.

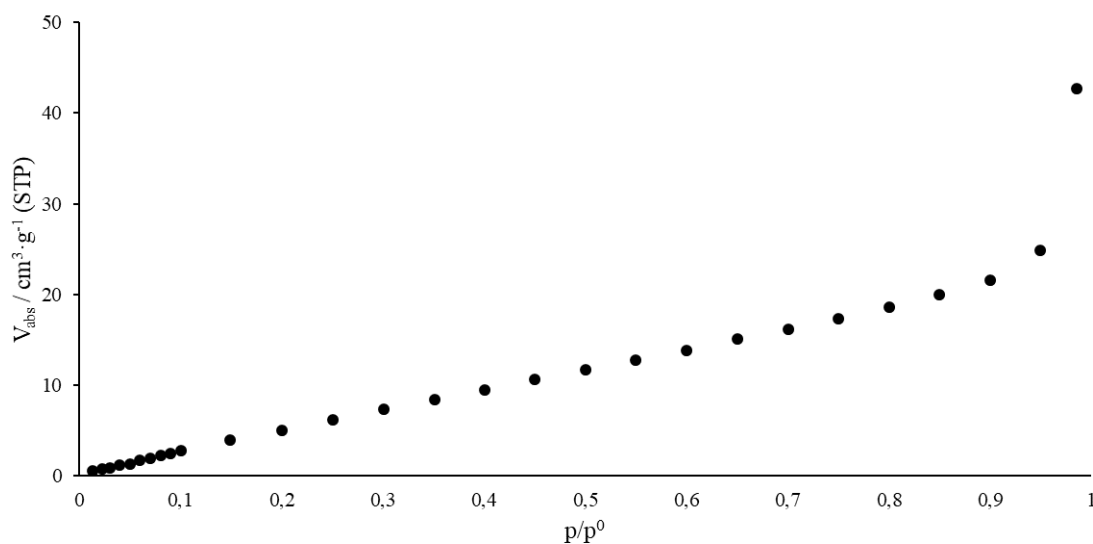
Analizując widmo FTIR otrzymanego kompozytu IBU@HKUST-1 (Rysunek 3.38) zaobserwowano przesunięcie się pasma grupy karbonylowej pochodzącego od sprotonowanej cząsteczki ibuprofenu z  $\nu_{(C=O)} = 1706 \text{ cm}^{-1}$  do  $\nu_{(C=O)} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ , co może być powiązane z oddziaływaniem grup karboksylanowych z powierzchnią materiału. Podobne zjawisko zaobserwowano w materiałach typu MIL z enkapsulowanym ibuprofenem.<sup>[34]</sup> Ponadto zidentyfikowano charakterystyczne pasma drgań symetrycznych i asymetrycznych grupy karboksylanowej pochodzącej od anionu kwasu H<sub>3</sub>BTC,  $\nu_{\text{asym}(\text{COO})} = 1586 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{sym}(\text{COO})} = 1449 \text{ cm}^{-1}$ .

Próbka kompozytu IBU@HKUST-1 została poddana analizie termogravimetrycznej TG (Rysunek 3.39). Pomiary wykonano w przepływie argonu ogrzewając próbkę w zakresie temperatur 20 – 800 °C z szybkością 5 °C / min. Na krzywej zaobserwowano trzy znaczące spadki masy. Pierwszy spadek masy o około 8% w zakresie temperatur 50 – 150 °C powiązany jest z odejściem rozpuszczalnika (DMF). Drugi wynoszący około 58,5% w zakresie temperatur 150 – 280 °C odpowiada za rozkład wolnego ibuprofenu. Dla porównania wykonano w tych samych warunkach analizę TG dla czystego ibuprofenu i odnotowano, że temperatura jego rozkładu jest wyższa (Rysunek 3.39b). Ta różnica wynika z faktu występowania czystego ibuprofenu w formie dimerów charakterystycznych dla kwasów karboksylowych. Pokazuje to, że ibuprofen w kompozycie wiąże się z powierzchnią materiału nie tworząc form dimerycznych. Z kolei, trzeci zakres 280 – 450 °C wynoszący około 18% odpowiada termicznemu rozkładowi ligandów organicznych i degradacji struktury porowatej. Zawartość protonowanego ibuprofenu w kompozycie wynosi więc 58,5% co jest zgodne z teoretyczną zawartością wynikającą ze stechiometrii reakcji wynoszącą 59,8%. Tą niewielką rozbieżność można przypisać błędowi ważenia.



Rysunek 3.39. a) termogram kompozytu IBU@HKUST-1, b) termogram ibuprofenu.

Aby potwierdzić przypuszczenie, że uwolniony w trakcie reakcji ibuprofen zajmuje pory w utworzonym materiale MOF, wykonano badania właściwości sorpcyjnych otrzymanego kompozytu IBU@HKUST-1 (Rysunek 3.40). Przed przystąpieniem do badań materiał aktywowano poprzez długotrwałe wygrzewanie na próżni w temperaturze 100 °C, a następnie poddano analizie sorpcyjnej wobec N<sub>2</sub>. Zarówno przebieg izotermy adsorpcji, jak i wyliczona na jej podstawie powierzchnia właściwa BET (72 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) wskazują na nieporowaty charakter materiału. Pozwala to z całą pewnością stwierdzić, że cząsteczki ibuprofenu rzeczywiście zajmują wolne przestrzenie w materiale IBU@HKUST-1. Dla porównania powierzchnia właściwa BET materiału HKUST-1 syntezowanego metodą mechanochemiczną z octanu miedzi [Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O wynosiła około 1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.<sup>[146]</sup>

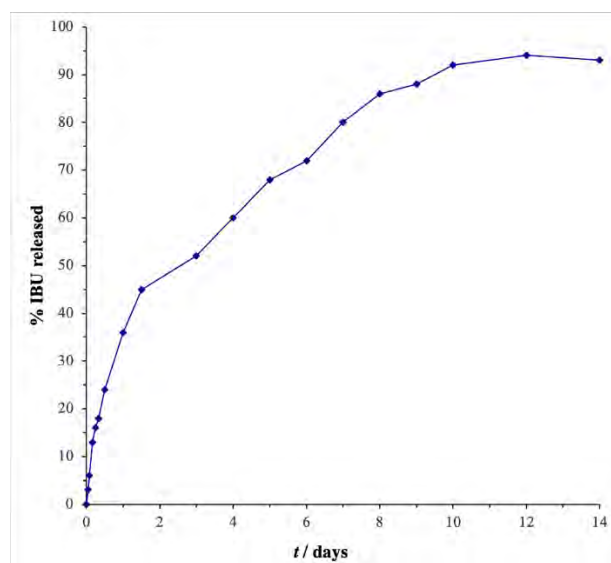


Rysunek 3.40. Izoterma adsorpcji N<sub>2</sub> (77K) kompozytu IBU@HKUST-1.



### 3.2.2.1. Badanie profilu uwalniania ibuprofenu z kompozytu IBU@HKUST-1

W kolejnym etapie badań wyznaczono profil uwalniania ibuprofenu z kompozytu IBU@HKUST-1. Badania zostały wykonane we współpracy z dr. P. Gosiem z Wydziału Farmacji Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego. Eksperyment prowadzono w naczyniu termostatowanym w temperaturze 37 °C z mieszadłem magnetycznym stosując jako medium 0,1 M roztwór soli fizjologicznej o pH = 7,4 (buforowany fosforanem, PBS – Phosphate Buffer Saline). Uformowana w kształcie dysku tabletki kompozytu o wadze 100 mg została umieszczona w polipropylenowym koszyczku i zanurzona w 1000 ml roztworu PBS. Następnie pobierano próbki po 5 ml i zastępowano ubytek objętości świeżym roztworem PBS. Próbki po odwirowaniu były odpowiednio rozcieńczane, a zawartość ibuprofenu oznaczano metodą spektrofotometryczną (zgodnie z prawem Lamberta-Beera). Zebrane dane w postaci zależności narastającego procentu uwolnionego ibuprofenu od czasu przedstawiono na Rysunku 3.41.



Rysunek 3.41. Profil uwalniania ibuprofenu z materiału IBU@HKUST-1.

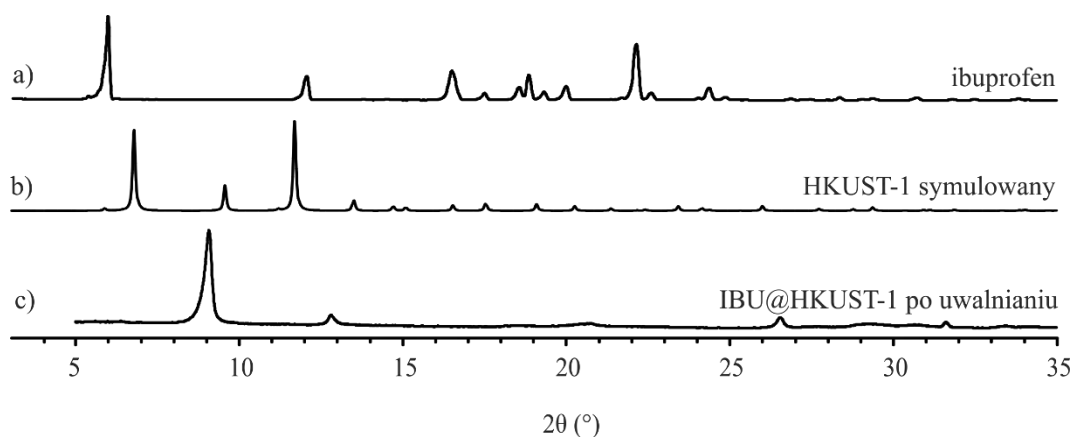
Otrzymaną krzywą uwalniania ibuprofenu możemy podzielić na trzy etapy. Pierwszy, gwałtowny etap w ciągu pierwszych 36 godzin odpowiada za uwolnienie około 45% całego ibuprofenu. Jest związany z szybką dyfuzją ibuprofenu słabo związanego z powierzchnią materiału. W drugim etapie trwającym 7 dni możemy obserwować uwolnienie kolejnych 41% leku. Wydłużony w stosunku do pierwszego etapu czas wiązany jest z uwolnieniem ibuprofenu z porów kompozytu. Trzeci, najwolniejszy i trwający 6 dni etap odpowiada za

uwolnienie 8% ibuprofenu najsilniej związanego z kompozytem. Podsumowując, uwalnianie ibuprofenu z kompozytu IBU@HKUST-1 trwało 14 dni i osiągnęło końcową wartość 94%. Porównanie czasów uwalniania ibuprofenu (do osiągnięcia plateau) z różnych materiałów typu MOF przedstawiono w tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Zestawienie czasów uwalniania ibuprofenu z różnych materiałów typu MOF.

Typ materiału (matrycy)	Czas uwalniania (dni)	Ref.
HKUST-1	14	Ta praca,[150]
HKUST-1/GO (tlenek grafenu)	2,5	[151]
MIL-101	6	[34]
Zn <sub>2</sub> (1,4-bdc) <sub>2</sub> (dabco)	12	[152]
MIL-53	20	[35]

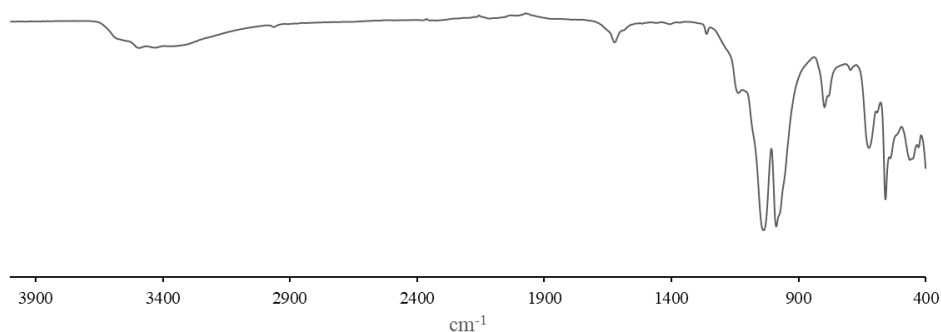
Zaobserwowano, że materiał który pozostał po uwalnianiu zachował formę tabletki i zmienił kolor z ciemnozielonego na jasnoturkusowy. Analiza dyfraktometrii proszkowej tego materiału wykazała całkowity zanik faz krystalicznych pochodzących zarówno od materiału HKUST-1, jak i ibuprofenu (Rysunek 3.42).



Rysunek 3.42. Dyfraktogramy proszkowe: a) ibuprofenu, b) materiału HKUST-1, c) kompozytu IBU@HKUST-1 po uwalnieniu w roztworze PBS.

Pojawienie się nowych refleksów świadczy o obecności nowej fazy krystalicznej, jednak jej identyfikacja na tym etapie nie była możliwa. Skład chemiczny medium uwalniającego, którym był roztwór soli fizjologicznej buforowanej fosforanami (H<sub>2</sub>O, NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> i KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), wskazywałby na powstanie faz krystalicznych mieszanych układów fosforanowych. Dalsza analiza materiału za pomocą spektroskopii FTIR (Rysunek 3.43) ukazała również zanik charakterystycznych pasm absorpcji od organicznych grup

karboksylanowych, pojawiły się natomiast nowe pasma absorpcji których zestawienie i interpretacje przedstawiono w Tabeli 3.3.



Rysunek 3.43. Widmo FTIR kompozytu po uwalnieniu ibuprofenu w PBS.

Pasma absorpcji występujące w widmie analizowanego materiału dobrze pasują do danych literaturowych i wskazują na powstanie uwodnionego fosforanu (V) miedzi  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_3$ .<sup>[153]</sup>

Tabela 3.3. Pasma absorpcji uwodnionego fosforanu (V) miedzi  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_3$  opisane w literaturze.<sup>[153]</sup>

Grupa	Typ drgania	Pasmo (cm-1)
H <sub>2</sub> O		1620, 3660-2900
Cu-O-H	zginające	1135
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	rozciągające niesymetryczne	1035
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	rozciągające symetryczne	988
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	deformacyjne poza płaszczyznę	620, 558

Podsumowując, na podstawie opracowanej w zespole macierzystym mechanochemicznej metody syntezy SMART stworzono wydajną, szybką i czystą metodę syntezy materiału HKUST-1 z enkapsulowanym w porach ibuprofenem. Ta część pracy stanowi *proof of concept* do dalszych badań nad enkapsulacją cząsteczek aktywnych w materiałach typu MOF. Niedawne doniesienia literaturowe dotyczące wykorzystania metody SMART<sup>[70,73]</sup> pozwalają stwierdzić, że opisaną koncepcję można z powodzeniem przenieść na stabilne w środowisku wodnym materiały typu MOF z rodziny NU czy UIO oparte na rdzeniu cyrkonowym  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ . Warto również zaznaczyć, że cząsteczki DMF skoordynowane do centrów metalicznych prekursora pozwoliły przeprowadzić reakcję w ciele stałym z użyciem cieczy wspomagającej, czyli niejako połączyć metodę *neat grinding* z metodą LAG.

### 3.3. Synteza, budowa i właściwości klasterów heterometalicznych

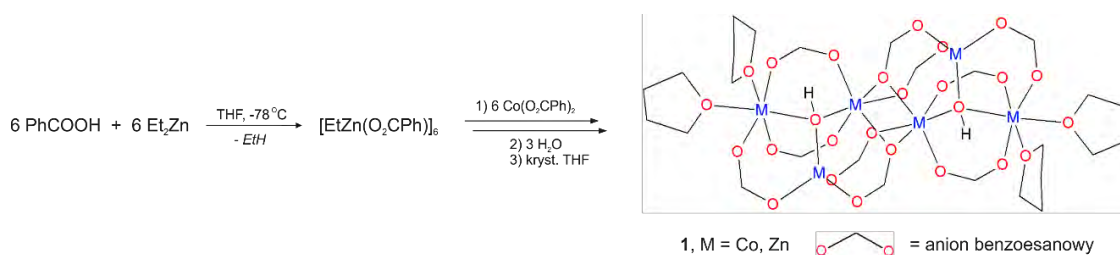
Rozdział ten został poświęcony opisowi badań związanych z syntezą i budową heterometalicznych klasterów jako potencjalnych prekursorów materiałów typu MOF. Jak wspomniano w Rozdziale 2.1.3 przeglądu literaturowego, kolejne prace pokazują ogromny potencjał strategii projektowania materiałów typu MOF z użyciem prekursorów molekularnych, w tym poprzez wymianę ich otoczki monofunkcyjnych ligandów na ligandy wielofunkcyjne.<sup>[66,69,72]</sup> W tej części pracy podjęto zagadnienie syntezy heterometalicznych multinuklearnych klasterów zawierających anion  $O^{2-}$ . Tego typu motywy strukturalne występują jako jednostki budulcowe w strukturach wielu rodzin materiałów typu MOF (np. IRMOF, MIL, UIO). Warto zaznaczyć, że wprowadzenie dwóch (lub więcej) różnych kationów metali w strukturę materiału MOF nadaje nowej funkcjonalności i pozwala na wykorzystanie tego typu heterometalicznych materiałów jako prekursorów mieszanych tlenków, czy domieszkowanych materiałów węglowych o wysokiej powierzchni właściwej do zastosowań w katalizie heterogenicznej.

Wcześniej w zespole macierzystym opracowana została bardzo efektywna metaloorganiczna metoda syntezy związków oksocynkowych typu  $Zn_4(\mu_4-O)(O_2CR)_6$ ,<sup>[110]</sup> która polegała na kontrolowanej hydrolizie karboksylanu alkilocynkowego  $[EtZn(O_2CPh)]_6$ . Zaproponowana w tej części pracy metoda syntezy heterometalicznych klasterów typu okso jest rozwinięciem tej metody i zakłada hydrolizę wygenerowanego *in situ* karboksylanu  $[EtZn(O_2CPh)]_6$  w obecności soli benzoesanowej metalu przejściowego na drugim stopniu utlenienia. Z pomocą tej nowej metody otrzymano i scharakteryzowano strukturalnie dwa heterometaliczne klasterki zbudowane z podjednostek typu  $\{Co_xZn_{4-x}(\mu_4-O)\}$  i  $\{Fe_yZn_{4-y}(\mu_4-O)\}$ , oraz jeden zbudowany z podjednostek  $\{Co_zZn_{3-z}(\mu_3-OH)\}$ . Wybór anionu benzoesanowego jako liganda stabilizującego rdzeń klastera został podyktowany dobrą rozpuszczalnością i łatwością w samoorganizacji klasterów na nim opartych. Ponadto benzoesany metali przejściowych łatwo otrzymać w formie bezwodnej, w przeciwieństwie do ich alkilowych analogów, np. octanów, co ułatwia kontrolę nad precyzyjnym procesem hydrolizy.

### 3.3.1. Otrzymywanie klasterów cynkowo-kobaltowych w reakcji hydrolizy $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$ w obecności benzoesu kobaltu (II) i ich charakterystyka

#### Otrzymywanie i charakterystyka klastera $\text{Zn}_{3,6}\text{Co}_{2,4}(\mu_3\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{THF})_4$ (**1**)

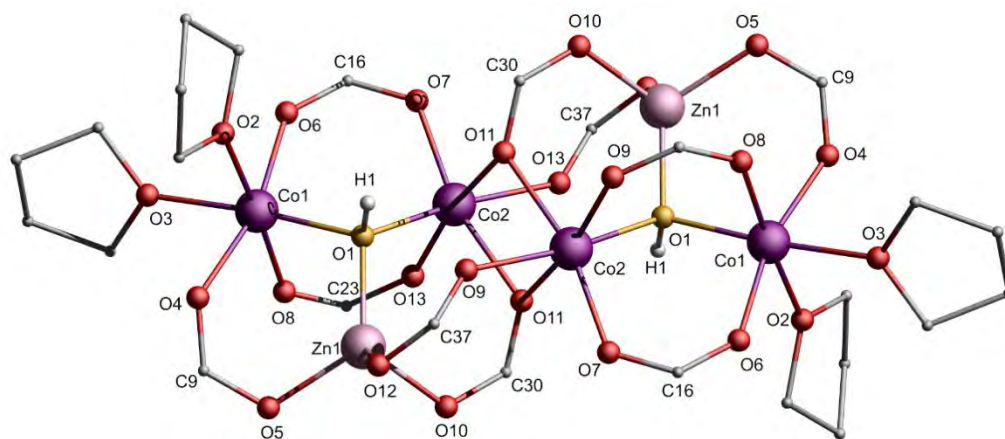
W pierwszym etapie badań przeprowadzono syntezę benzoesu kobaltu (II) metodą opisaną w literaturze.<sup>[154]</sup> W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono uwodniony azotan kobaltu  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oraz benzaldehyd, ogrzano do wrzenia, następnie do wrzącej mieszaniny reakcyjnej ostrożnie dodano toluen. W trakcie stopniowego obniżania temperatury zaobserwowano wydzielenie się fioletowych kryształów benzoesu kobaltu (II),  $[\text{Co}(\text{O}_2\text{CPh})_2]_n$ . Krystaliczny produkt został odsączony, przemyty kilkukrotnie toluenem i wysuszony pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej (szczegółowy opis syntezy znajduje się w Rozdziale 5.3). Otrzymany związek użyto w następnych etapach syntezy (Schemat 3.7).



Schemat 3.7. Schemat reakcji; we wzorze produktu dla przejrzystości pominięto grupę fenyłową.

Następnie w bezpośredniej równomolowej reakcji  $\text{Et}_2\text{Zn}$  i kwasem benzoesowym w roztworze THF otrzymano in situ alkilocynkowy benzoesan i dodano do mieszaniny reakcyjnej  $[\text{Co}(\text{O}_2\text{CPh})_2]_n$  (6 eq.). Roztwór, początkowo o zabarwieniu fioletowym od zawiesiny benzoesu kobaltu, po 5 minutach zmienił kolor na kobaltowo-niebieski i stał się klarowny. Do intensywnie mieszanego roztworu za pomocą strzykawki mikrolitrowej dodano odgazowaną wodę (3 eq.) i reakcję pozostawiono na 20 godzin. W kolejnym etapie usunięto lotne składniki mieszaniny pod obniżonym ciśnieniem pompy olejowej otrzymując niebieskie ciało stałe. W wyniku rekrytalizacji z zatężonego roztworu THF otrzymano z wydajnością ok. 50% kubiczne jasnofioletowe monokryształy związku  $\text{Zn}_{3,6}\text{Co}_{2,4}(\mu_3\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{THF})_4$  (**1**). Heterometaliczny klasterek **1** scharakteryzowano na podstawie analizy elementarnej, spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES, ang. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy), a jego

budowę określono na podstawie badań rentgenostrukturalnych. Za pomocą analizy ICP-OES oznaczono zawartość jonów cynku i kobaltu w próbce, które wyniosły odpowiednio 12,05% i 7,32%. Pomimo wprowadzenia równomolowej ilości cynku i kobaltu do układu reakcyjnego otrzymano produkt o różnym stosunku kationów metali.



Rysunek 3.44 Struktura molekularna związku **1**; Na rysunku grupa fenylowa anionu benzooesanowego została pominięta dla poprawy czytelności struktury.

Tabela 3.4. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°) dla związku **1**.

$Zn_{3,6}Co_{2,4}(\mu_3-OH)_2(O_2CPh)_{10}(THF)_4$					
O1-M1	2,056(3)	M2-O11	2,155(3)	O3-M1-O4	83,84(12)
O1-M2	2,112(3)	M2-O13	2,120(3)	O1-M1-O6	99,13(11)
O1-M3	1,974(3)	M3-O5	1,969(3)	O1-M3-O5	116,71(11)
M1-O2	2,184(3)	M3-O10	1,968(3)	O1-M3-O10	111,99(11)
M1-O3	2,120(3)	M3-O12	1,973(3)	O7-M2-O1	102,50(11)
M1-O4	2,070(3)	M1-O1-O3	108,98(12)	O9-M2-O11	89,19(10)
M1-O8	2,082(3)	M2-O1-M3	114,77(12)	O11-M2-O13	90,75(10)
M2-O7	2,023(3)	M1-O1-M2	109,56(11)	O11-M2-O11	78,68(11)
M2-O9	2,025(3)	O3-M1-O2	91,79(12)	M2-O11-M2	101,32(11)

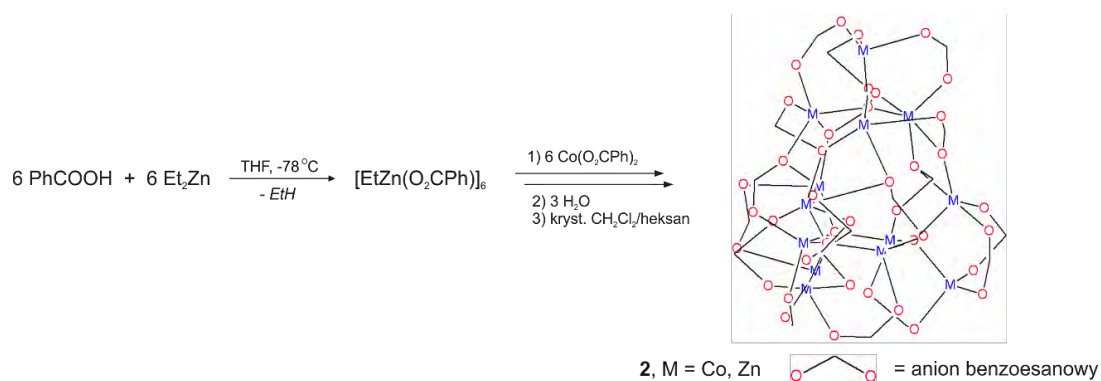
Związek **1** krystalizuje w układzie trójskośnym  $P\bar{1}$ . Jego budowę molekularną przedstawiono na Rysunku 3.44, a wybrane parametry geometryczne zestawiono w Tabeli 3.4. Budowę związku **1** można rozpatrywać jako połączenie dwóch heterometalicznych jednostek  $\{Co_xZn_{3-x}(\mu_3-OH)\}$  połączonych przez mostkujące ligandy kwasu benzooesowego. Każda z jednostek zawiera dwa atomy metalu o koordynacji oktaedrycznej i jeden o koordynacji tetraedrycznej. Układ jest stabilizowany przez 10 anionów benzooesanowych, które są skoordynowane do centrów metalicznych na trzy sposoby. Sześć ligandów benzooesanowych jest skoordynowanych do jednostki  $\{Co_xZn_{3-x}(\mu_3-OH)\}$  w sposób bidentny *syn-syn* ( $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ ), natomiast cztery pozostałe aniony benzooesanowe łączą ze

sobą te jednostki przyjmując koordynację bidentną *syn-anti* ( $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ ) i tridentną *syn-syn-anti* ( $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^2$ ). Sferę koordynacyjną skrajnych atomów metalu dopełniają cząsteczki THF. Średnia długość wiązania M-OH wynosi 2,047 Å i odpowiada długości wiązania metal-grupa hydroksylowa w związku  $\text{Co}_6(\text{OH})_2(\text{PhCOO})_{10}(\text{PhCOOH})_4$  o zbliżonej strukturze rdzenia opisywanej w literaturze (2,041 Å).<sup>[154]</sup> Ze względu na różne sposoby koordynacji liganda obserwowane długości wiązań nie są diagnostyczne odnośnie charakteru centrów metalicznych, nie można zatem na ich podstawie wnioskować rozmieszczenia jonów  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  w strukturze molekularnej. Obecność skoordynowanych cząsteczek THF w klastrze **1** jest interesująca z punktu widzenia zastosowania kompleksu **1** jako prekursora do otrzymywania materiałów typu MOF. Otwiera to możliwości wykorzystania tego związku jako prekursora do otrzymywania rozbudowanych sieci nieorganiczno-organicznych na drodze wymiany ligandów karboksylanowych, jak i wykorzystania tego kompleksu jako molekularnej jednostki budulcowej w kombinacji z neutralnymi ligandami o zróżnicowanej dyspozycji centrów donorowych. W literaturze opisane są przypadki zastosowania kompleksów molekularnych posiadających skoordynowane cząsteczki monofunkcyjnych zasad Lewisa (np. pirydyna), jako prekursorów do otrzymywania polimerów koordynacyjnych.<sup>[155]</sup> Analogiczne położenie cząsteczek THF i zbliżoną budowę kompleksu posiada heterometaliczny związek  $\text{Co}_4\text{Cu}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{dmae})_2(\text{TFA})_8(\text{THF})_4$  otrzymany przez Mazhara,<sup>[156]</sup> oraz homometaliczny manganowy kompleks  $\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{py})_2$  opisany przez McInnesa.<sup>[157]</sup>

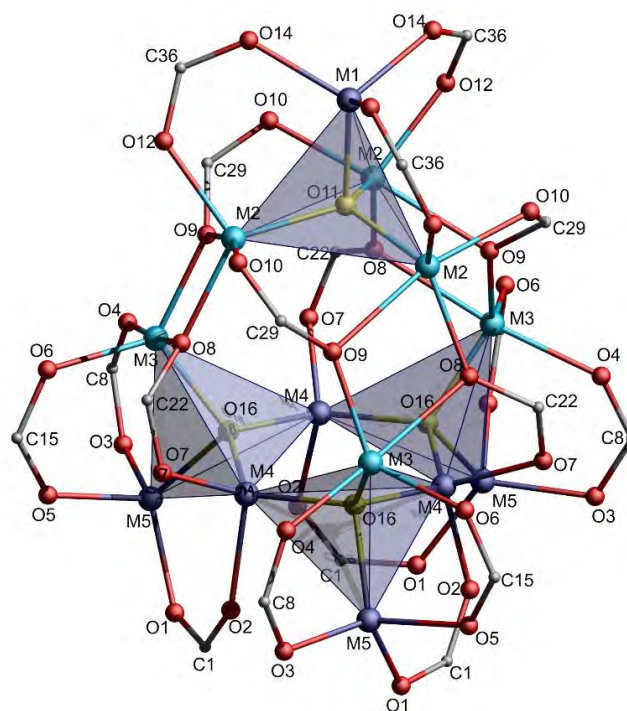
### Otrzymywanie i charakterystyka klastrera $\text{Zn}_{5.6}\text{Co}_{7.4}(\mu_4\text{-O})_4(\text{O}_2\text{CPh})_{18}$ (**2**)

Opisane powyżej badania nad syntezą klastrów cynkowo-kobaltowych i otrzymana stechiometria związku **1** sugerowały, że subtelne zmiany w środowisku reakcji mogą prowadzić do odmiennych rezultatów. Dlatego przeprowadzono również analogiczną reakcję według Schematu 3.8. i w końcowym etapie po oddestylowaniu lotnych składników z mieszaniny poreakcyjnej otrzymaną pozostałość poddano krystalizacji z układu rozpuszczalników  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksan (objętościowo 1:1). W wyniku otrzymano nowy heterometaliczny związek oksokarboksyłanowy  $\text{Zn}_{5.6}\text{Co}_{7.4}(\mu_4\text{-O})_4(\text{O}_2\text{CPh})_{18}$  (**2**). Związek ten scharakteryzowano za pomocą analizy elementarnej i spektroskopii ICP-OES, a jego budowę molekularną określono na podstawie

badań rentgenostrukturalnych. Analiza ICP-OES wskazała zawartość cynku i kobaltu w próbce wynoszącą odpowiednio 11,74% i 13,99%.



Schemat 3.8. Schemat reakcji; we wzorze produktu dla przejrzystości pominięto grupę fenylową.



Rysunek 3.45. Struktura molekularna związku **2** z wyróżnionymi rdzeniami metalicznymi typu  $\{\text{M}_4(\mu_4\text{-O})\}$  i  $\{\text{M}_9(\mu_4\text{-O})_3\}$ ; Na rysunku grupa fenylowa anionu benzooesanowego została pominięta dla poprawy czytelności struktury.

Z analizy danych rentgenostrukturalnych wynika, że związek **2** krystalizuje w układzie trójskośnym, a jego budowa może być rozpatrywana jako połączenie dwóch typów jednostek – tetranuklearnej jednostki typu okso  $\{\text{M}_4(\mu_4\text{-O})\}$  i nonanuklearnej jednostki  $\{\text{M}_9(\mu_4\text{-O})_3\}$  połączonych sześcioma wspólnymi ligandami benzooesanowymi (Rysunek 3.45). W Tabeli 3.5 zestawiono wybrane elementy geometryczne struktury **2**.

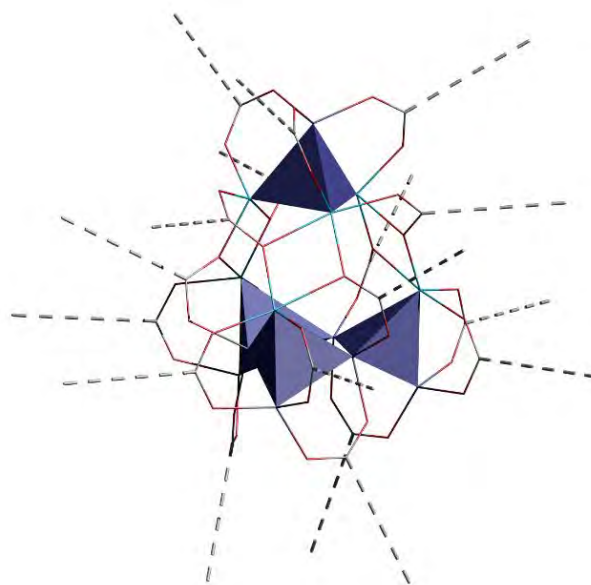


Tabela 3.5. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°) dla związku 2.

Zn <sub>5,6</sub> Co <sub>7,4</sub> (μ <sub>4</sub> -O) <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>18</sub>							
M1-O11	1,959(8)	M3-O8	2,329(6)	O14-M1-O14	106,0(2)	M2-O8-M3	105,2(2)
M1-O14	1,948(6)	M3-O16	1,972 (5)	O12-C36-O14	124,6(8)	M3-O16-M4	115,5(2)
M2-O8	1,993(5)	M4-O2	1,996(5)	O12-M2-O11	109,1(3)	M3-O16-M5	96,1(2)
M2-O9	2,281(5)	M4-O7	1,981(5)	M1-O11-M2	102,2(2)	M4-O16-M4	117,9(2)
M2-O10	2,059(5)	M4-O16	1,935(5)	O10-M2-O9	166,8(2)	O9-M3-O8	73,3(2)
M2-O11	1,9649(20)	M5-O1	1,941(5)	O9-C29-O10	120,0(7)	O1-C1-O2	124,7(7)
M2-O12	1,994(6)	M5-O3	1,947(6)	O10-M2-O11	99,97(18)	O3-C8-O4	126,4(7)
M3-O4	2,015(6)	M5-O5	2,000(5)	O9-M2-O11	91,42(17)	O5-C15-O6	129,9(8)
M3-O6	1,974 (5)	M5-O16	1,985(5)	M2-O9-M3	107,3(2)	O7-M4-O2	103,7(2)

Dalsza analiza wskazuje na występowanie sześciu centrów metalicznych o liczbie koordynacyjnej  $lk = 5$  i siedmiu centrów metalicznych o liczbie koordynacyjnej  $lk = 4$ . Ze względu na podobieństwo gęstości elektronowej centrów metalicznych nie można jednak na podstawie badań krystalograficznych jednoznacznie wskazać położenia jonów  $Co^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  w strukturze molekularnej. Z dostępnych źródeł literaturowych wynika, że homometaliczne karboksylany zarówno  $Co^{2+}$  [158,159] jak i  $Zn^{2+}$  [110,160] mają zdolność do przyjmowania form koordynacyjnych zarówno tetraedrycznej, jak i bipiramidy trygonalnej. Dla potwierdzenia rozróżnienia bipiramidy trygonalnej od piramidy płasko kwadratowej obliczono indeks geometryczny zdefiniowany przez Addisona; dla pięciokoordynacyjnych centrów metalicznych indeks geometryczny wynosi: w jednostce  $[M_4(\mu_4-O)] \tau_5 = 0,63$ , w jednostce  $[M_9(\mu_4-O)_3] \tau_5 = 0,84$ , można zatem stwierdzić, że centra pięciokoordynacyjne przyjmują geometrię bipiramidy trygonalnej.<sup>[161]</sup> Zatem w jednostce  $\{M_4(\mu_4-O)\}$  trzy z czterech centrów metalicznych przyjmują geometrię bipiramidy trygonalnej, a czwarte centrum ma natomiast otoczenie tetraedryczne. Jednostkę tą stabilizuje dziewięć ligandów benzoesanowych, które są skoordynowane do centrów metalicznych na dwa różne sposoby. Trzy z nich łączą centra metaliczne w sposób bidentny ( $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ ) i przyjmują konformację *syn-syn*, pozostałe sześć mostkuje centra metaliczne w sposób tridentny ( $\mu_3-\eta^1:\eta^2$ ) przyjmując konformację *syn-syn-anti*. Średnia długość wiązania M-O<sub>karboksylan</sub> dla konformacji *anti* wynosi 1,987 Å i jest mniejsza niż dla konformacji *syn* (2,304 Å), co świadczy o jej większej sile wiązania. Długości wiązań M-O<sub>okso</sub> wynoszą od 1,959 Å do 1,965 Å i są zbliżone do długości wiązań w klastrze  $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$ .<sup>[110]</sup>

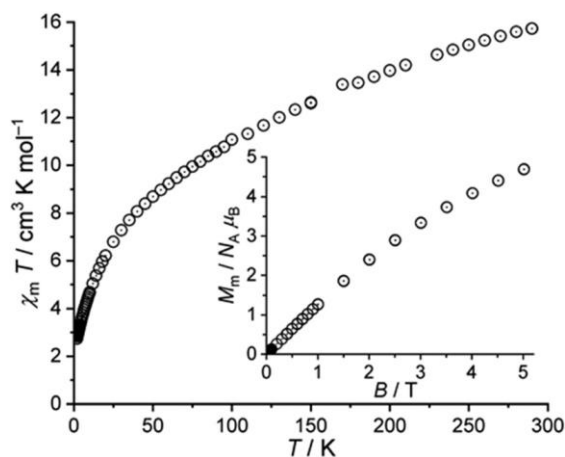
Jeśli rozpatrywalibyśmy związek **2** jako prekursor węzła metalicznego w sieci materiału MOF (Rysunek 3.46), to wstępnie trudno byłoby jednoznacznie wskazać potencjalne topologie sieci krystalicznych nowych materiałów z uwagi na dużą liczbę ligandów karboksylowych, które mogłyby uczestniczyć w procesie rozbudowy struktury supramolekularnej. Mnogość połączeń jakie mogłyby powstać tylko przy użyciu łącznika dwufunkcyjnego i przy niecałkowitym podstawieniu ligandów wydaje się zbyt duża, żeby pozwalała na proste przewidzenie topologii sieci supramolekularnej projektowanego materiału MOF bez zaawansowanych metod obliczeniowych



Rysunek 3.46. Schematyczna reprezentacja rdzenia  $\{M_{13}(\mu_4-O)_4\}$  i potencjalnych kierunków rozbudowy struktury za pomocą ligandów karboksylanowych.

Dla związku **2** wykonano badania magnetochemiczne, we współpracy z profesorem Paulem Kögerlerem z Uniwersytetu w Akwizgranie. Wartość  $\chi_m T$  ( $\chi_m$  - molowa podatność magnetyczna) w temperaturze 290 K i przy indukcji magnetycznej 0,1 T wyniosła  $15,73 \text{ cm}^3 \text{ mol K}^{-1}$  (Rysunek 3.47), a więc mniej niż oczekiwana wartość  $17,11\text{-}25,02 \text{ cm}^3 \text{ mol K}^{-1}$  obliczona dla formalnie 7,4 nieoddziałujących ze sobą (izolowanych) centrów Co(II).<sup>[162]</sup> Wskazuje to na znaczące oddziaływanie antyferromagnetyczne między centrami magnetycznymi  $\text{Co}^{2+}$  w związku **2**. Antyferromagnetyczny charakter oddziaływań pomiędzy centrami magnetycznymi jest widoczny również na krzywej zależności magnetyzacji molowej  $M_m$  od przyłożonego pola B w temperaturze 2 K (Rysunek 3.47, wstawka). Wartości  $M_m$  rosną prawie liniowo wraz ze wzrostem przyłożonego pola B osiągając wartość tylko  $4,7 N_A \mu_B$  przy 5 T, czyli znacząco mniej niż

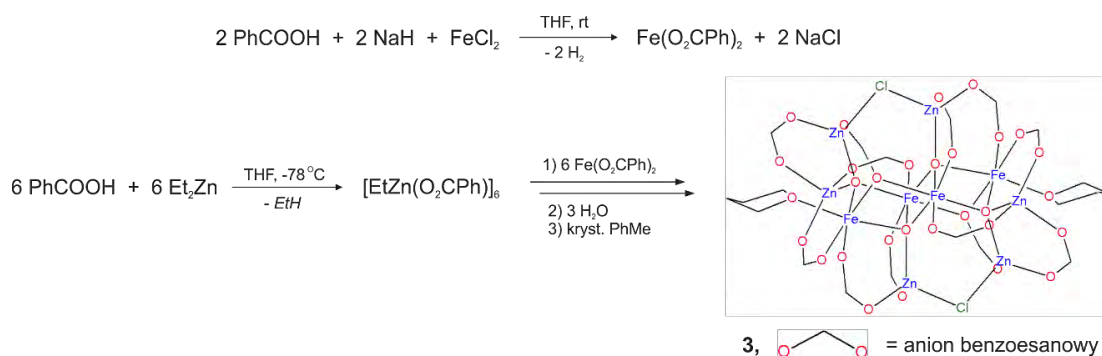
oczekiwana wartość 16-18  $N_A\mu_B$  dla 7,4 nieoddziałujących centrów Co(II) (obliczona przy tych samych parametrach pomiaru). Obserwowane silne sprzężenie antyferromagnetyczne pomiędzy centrami  $\text{Co}^{2+}$  wskazuje, że najprawdopodobniej znajdują się one blisko siebie i są połączone za pomocą mostków tlenkowych  $\text{O}^{2-}$ , które sprzyjają przenoszeniu silnych oddziaływań antyferromagnetycznych.<sup>[163]</sup> Jest to zgodne z zaproponowanym na podstawie analizy strukturalnej rozmieszczeniem jonów  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  w kompleksie (vide supra).



Rysunek 3.47. Podatność magnetyczna związku 2 (dla stechiometrii 7,4  $\text{Co}^{2+}$  i 5,6  $\text{Zn}^{2+}$ ): temperaturowa zależność  $\chi_m T$  przy 0,1 T oraz krzywa zależności magnetyzacji molowej  $M_m$  od przyłożonego pola B w temperaturze 2 K (wstawka).

### 3.3.2. Otrzymywanie klastru cynkowo-żelazowego w reakcji hydrolizy $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$ w obecności benzoesu żelaza (II) i jego charakterystyka

Badanie reakcji hydrolizy  $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$  w obecności benzoesu żelaza (II) prowadzono zgodnie ze Schematem 3.9. W pierwszym etapie wygenerowano *in situ* roztwór benzoesu żelaza (II) w THF. Do roztworu kwasu benzoesowego (2 eq.) w THF dodano stechiometryczną ilość wodoru sodu NaH (2 eq.) i mieszano 30 min do momentu ustania wydzielania gazu. Następnie do mieszaniny dodano w formie stałej chlorek żelaza (II)  $\text{FeCl}_2$  (1 eq.) i pozostawiono na 48 h do całkowitego przereagowania. Mieszaninę przesączono przez sączek 0,2  $\mu\text{m}$  pozbywając się w ten sposób osadu chlorku sodu, który jest produktem ubocznym reakcji. Równoległe, analogicznie jak w poprzednim przypadku, wygenerowano *in situ* roztwór  $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$  w THF (1 eq.), dodano do niego uprzednio przygotowany roztwór benzoesu żelaza w THF (6 eq.) i reakcję prowadzono 2 h.

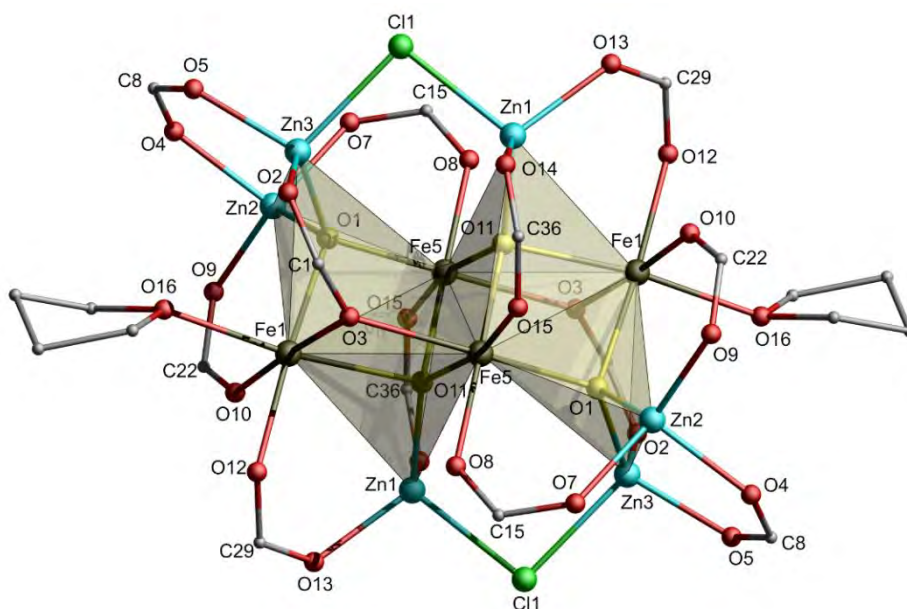


Schemat 3.9. Schemat reakcji; we wzorze produktu dla przejrzystości pominięto grupę fenylową.

Następnie do intensywnie mieszanego roztworu za pomocą strzykawki mikrolitrowej dodano odgazowaną wodę (3 eq.) i reakcję pozostawiono na 24 godziny. W kolejnym etapie oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem lotne składniki mieszaniny poreakcyjnej, a powstały osad rekrytalizowano z toluenu w temperaturze 4 °C. W jej wyniku otrzymano monokryształy produktu reakcji z wydajnością 40 mg. Szczegółowy opis syntezy umieszczono w części eksperymentalnej.

Otrzymany związek  $\text{Zn}_6\text{Fe}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{THF})_2$  (**3**) scharakteryzowano na podstawie analizy elementarnej i spektroskopii ICP-OES, a budowę molekularną określono na podstawie badań rentgenostrukturalnych. Z bilansu ładunków wynika, że kompleks ten powinien zawierać po dwa atomy żelaza występujące na drugim i trzecim stopniu utlenienia. Mimo prowadzenia reakcji przy użyciu techniki Schlenka z zastosowaniem wysokiej czystości substratów nie udało się zlokalizować źródła utlenienia żelaza. Jednocześnie poniżej omawiane wyniki badań rentgenograficznych nie pozwalają na rozróżnienie centrów Fe(II) i Fe(III) i sugerują duży stopień delokalizacji centrów elektronowych. W celu potwierdzenia procentowej zawartości poszczególnych jonów metali wykonano analizę ICP-OES i w wyniku ustalono zawartość cynku i żelaza w próbce wynoszącą odpowiednio 14,44% i 9,03%. Na tej podstawie udokładniono stechiometrię związku jako  $\text{Zn}_{5.8}\text{Fe}_{4.2}(\mu_4\text{-O})_4(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{THF})_2$ . Uwagę zwraca obecność dwóch atomów chloru w cząsteczce otrzymanego kompleksu **3**. Analiza elementarna potwierdziła zawartość chloru w próbce na poziomie 2,5%. Przypuszcza się, że podczas przygotowywania *in situ* roztworu benzoesanu żelaza, powstały chlorek sodu przechodzi do roztworu w formie zasocjowanej. Powstawanie takiego asocjatu jest aspektem wymagającym dalszych badań i optymalizacji syntezy benzoesanu żelaza *in situ*.

Z analizy danych krystalograficznych wynika, że kompleks **3** krystalizuje w układzie trójskośnym. Jego budowę molekularną przedstawiono na Rysunku 3.48 a wybrane parametry geometryczne przedstawiono w Tabeli 3.6. Rdzeń metaliczny **3** może być rozpatrywany jako cztery zdeformowane tetraedry typu  $\{M_4(\mu_4-O)\}$  – dwa  $Fe_2Zn_2$  i dwa  $Fe_3Zn$  połączone krawędziami i tworzące razem dekanuklearny układ  $\{Zn_6Fe_4(\mu_4-O)_4\}$ . Dalsza analiza strukturalna wskazuje na występowanie dwóch rodzajów koordynacji metali w rdzeniu, sześć atomów przyjmuje koordynację tetraedryczną, pozostałe cztery – koordynację oktaedryczną. Układ jest stabilizowany przez dwanaście anionów benzooesanowych, z których dziesięć łączy centra metaliczne w sposób bidentny ( $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ ) i przyjmuje konformację *syn-syn*, dwa pozostałe łączą centra w sposób tridentny ( $\mu_3-\eta^1:\eta^2$ ) przyjmując konformację *syn-syn-anti*. W kompleksie występują również dwie mostkujące



Rysunek 3.48. Struktura molekularna związku **3** z wyróżnionymi rdzeniem metalicznym  $\{Zn_6Fe_4(\mu_4-O)_4\}$ ; Na rysunku grupa fenylowa anionu benzooesanowego została pominięta dla poprawy czytelności struktury.

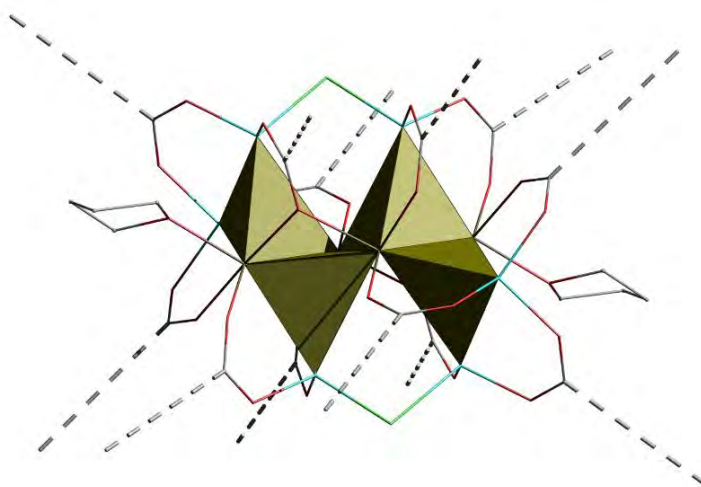
Tabela 3.6. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°) dla związku **3**.

$Zn_6Fe_4(\mu_4-O)_4(\mu_2-Cl)_2(O_2CPh)_{12}(THF)_2$					
C1-O2	1,260(2)	O1-Fe1	2,0545(13)	O2-C1-O3	122,74(18)
C8-O4	1,252(3)	O1-Fe5	1,9420(13)	O3-Fe1-O16	92,97(6)
C29-O12	1,264(2)	O3-Fe1	2,2178(13)	O4-C8-O5	125,30(18)
C29-O13	1,261(3)	O3-Fe5	2,2139(14)	Zn1-Cl1-Zn3	96,80(2)
Cl1-Zn1	2,3108(5)	O11-Fe1	2,1686(13)	Zn2-O1-Zn3	106,90(6)
Cl1-Zn3	2,3097(5)	O11-Fe5	1,9868(13)	Zn3-O1-Fe1	107,34(6)
O1-Zn2	1,9420(13)	O11-Zn1	1,9167(13)	Zn3-O1-Fe5	126,01(7)
O1-Zn3	1,9358(14)	O16-Fe1	2,1626(15)	Fe1-O1-Fe5	97,67(6)

grupy chlorkowe ( $\mu_2\text{-Cl}$ ) i dwie skoordynowane cząsteczki THF. Długość wiązania  $\text{M-O}_{\text{karboksylan}}$  dla konformacji *anti* wyniosła 2,214 Å, natomiast dla konformacji *syn* zawierała się w przedziale 1,922 Å do 2,218 Å. Długości wiązań metal – anion tlenkowy zależały od sposobu koordynacji metalu: dla  $\text{lk} = 4$  długość ta zawierała się w przedziale 1,917 Å do 1,942 Å a dla  $\text{lk} = 6$  w przedziale 1,937 Å do 2,169 Å. Kąty w jednostkach  $\{\text{M}_4(\mu_4\text{-O})\}$  pomiędzy wiązaniami metal – anion  $\text{O}^{2-}$  zawierają się w przedziale  $96,48^\circ$  a  $129,34^\circ$ , co wskazuje na znaczne odchylenie od idealnej geometrii tetraedrycznej. Na podstawie dostępnej wiedzy o zdolnościach koordynacyjnych centrów cynkowych i żelazowych oraz zestawiając strukturę krystaliczną i wyniki analizy ICP-OES można założyć, że jony cynku przyjmują koordynację tetraedryczną, żelaza zaś oktaedryczną

Motyw strukturalny rdzenia metalicznego  $\{\text{M}_{10}(\mu_4\text{-O})_4\}$  kompleksu **3** jest opisany w literaturze, występuje np. w kompleksie otrzymanym przez Bouwmana  $\text{Fe}_{10}\text{O}_4(\text{OMe})_{14}\text{Cl}_2(\text{Mesalim})_6$ <sup>[164]</sup> oraz Gatteschi  $\text{Fe}_{10}\text{O}_4(\text{OMe})_{16}(\text{dbm})_6$ <sup>[165]</sup> jednak opisany w tym rozdziale związek jest pierwszym przykładem stabilizacji heterobimetalicznego rdzenia tego typu anionami karboksylanowymi.

Z punktu widzenia węzła metalicznego sieci MOF związek **3** posiada ciekawą geometrię o wielu możliwościach potencjalnych połączeń (Rysunek 3.49). Dziesięć ligandów karboksylanowych leży w trzech równoległych płaszczyznach, dwa pozostałe są w stosunku do nich położone ortogonalnie. Ponadto kompleks posiada dwa miejsca koordynacyjne zajęte przez cząsteczki THF, które mogłyby być wykorzystane do łączenia jednostek dwufunkcyjnymi zasadami Lewisa.

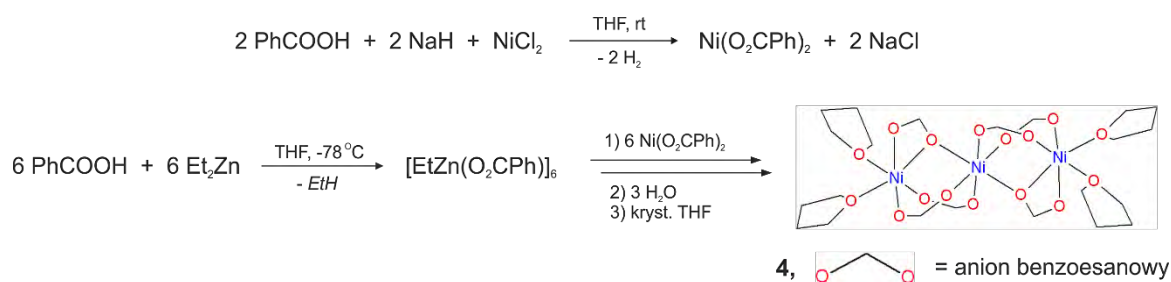


Rysunek 3.49. Schematyczna reprezentacja rdzenia  $\{\text{Fe}_4\text{Zn}_6(\mu_4\text{-O})_{12}\}$  i potencjalnych kierunków rozbudowy struktury za pomocą ligandów karboksylanowych.

### 3.3.3. Badanie reakcji hydrolizy [EtZn(O<sub>2</sub>CPh)]<sub>6</sub> w obecności benzoesanów niklu (II) i chromu (II)

#### Badanie reakcji hydrolizy [EtZn(O<sub>2</sub>CPh)]<sub>6</sub> w obecności benzoesanu niklu (II)

Reakcję prowadzono zgodnie ze Schematem 3.10, analogicznie jak z użyciem benzoesanu żelaza (II), w tej samej stechiometrii, stosując bezwodny chlorek niklu (II) jako substrat i THF jako rozpuszczalnik. Szczegółowy opis syntezy podano w Rozdziale 5.3.

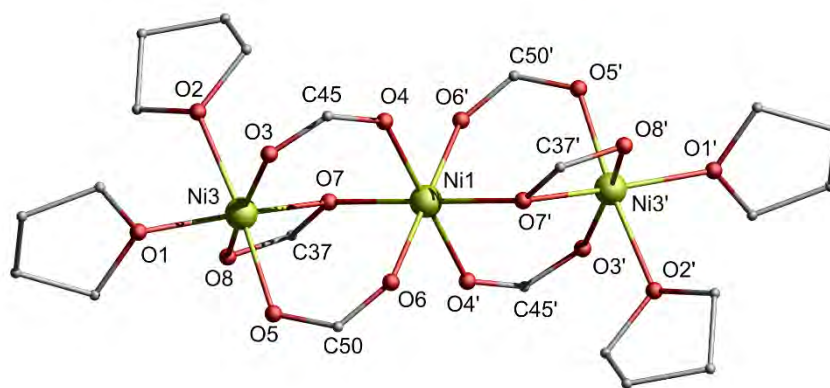


Schemat 3.10. Schemat reakcji; we wzorze produktu dla przejrzystości pominięto grupę fenylową.

Krystalizacja mieszaniny reakcyjnej z zatężonego roztworu THF w temperaturze pokojowej prowadziła do otrzymania jasnozielonych monokryształów produktu Ni<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>6</sub>(THF)<sub>4</sub> (**4**), który scharakteryzowano na podstawie analizy elementarnej i spektroskopii ICP-OES. Analiza ICP-OES wykazała, że zawartość niklu i cynku w próbce wynosi odpowiednio 12,04% i 0,002%, można zatem wnioskować, że cynk mimo wprowadzenia do reakcji jego równomolowej ilości w stosunku do niklu nie brał udziału w tworzeniu heterometalicznego kompleksu. Budowę molekularną związku **4** określono na podstawie badań rentgenostrukturalnych, które ujawniły strukturę kompleksu karboksylanowego, bez wbudowanych jednostek typu {M<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)} czy {M(μ<sub>3</sub>-OH)}, jak miało to miejsce w poprzednich przypadkach. Struktura molekularna **4** została przedstawiona na Rysunku 3.50 a wybrane parametry geometryczne zestawiono w Tabeli 3.7.

Tabela 3.7. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°) dla związku **4**.

Ni <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>6</sub> (THF) <sub>4</sub>			
Ni1-Ni3	3,3739(5)	Ni1-O6	2,020(3)
Ni3-O2	2,149(3)	O1-Ni3-O2	85,96(12)
Ni3-O3	1,993(3)	O3-Ni3-O5	98,64(11)
Ni3-O7	2,084(3)	O7-Ni3-O8	62,63(10)
Ni3-O8	2,122(3)	O4-Ni1-O6	92,81(11)
Ni1-O4	2,013(3)	O6-Ni1-O7	93,65(11)



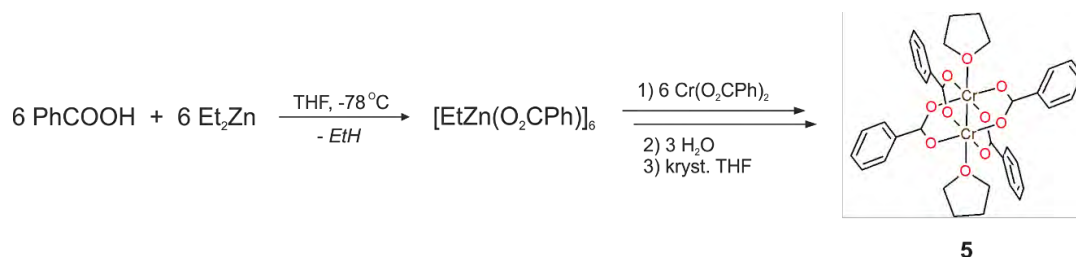
Rysunek 3.50. Struktura molekularna związku **4**. Na rysunku grupa fenyłowa anionu benzoesanowego została pominięta dla poprawy czytelności struktury.

Związek **4** krystalizuje w układzie trójskośnym. Budowę molekularną można rozpatrywać jako liniowy układ jonów  $\text{Ni}^{2+}$  stabilizowany sześcioma mostkującymi anionami benzoesanowymi, które do centrów niklowych są skoordynowane na dwa sposoby: bidentny o konformacji *syn-syn* ( $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ ) i bidentny o konformacji *syn-syn* ( $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^2$ ). Otoczenie koordynacyjne centralnego atomu niklu Ni1 wykazuje niemal idealną geometrię oktaedryczną, podczas gdy skrajnie położone atomy Ni3, ze względu na chelatujące wiązanie grupy karboksylanowej i skoordynowany THF, mają tę geometrię zaburzoną. Struktura molekularna związku **4** jest analogiczna do otrzymanego w zespole macierzystym liniowego trinuklearnego karboksylanu manganu (II)  $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{THF})_4]\cdot\text{THF}$ ,<sup>[166]</sup> oraz podobna do otrzymanego przez Lipparda karboksylanu żelaza  $\text{Fe}_3(\text{O}_2\text{Cbiph})_6(\text{THF})_4$ .<sup>[167]</sup>



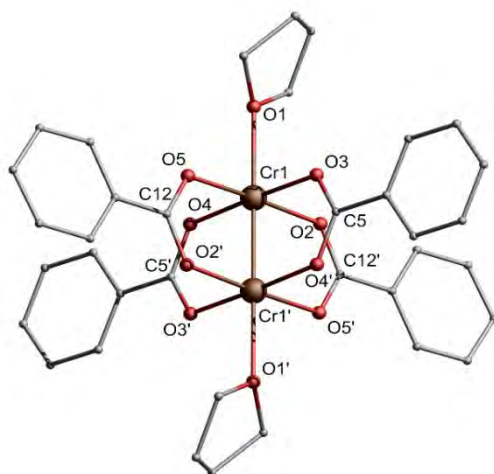
## Badanie reakcji hydrolizy $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$ w obecności benzoesu chromu (II)

Reakcję prowadzono zgodnie ze Schematem 3.11, analogicznie jak z użyciem benzoesu (II) kobaltu, stosując bezwodny benzoetan chromu (II) jako substrat i THF jako rozpuszczalnik.



Schemat 3.11. Schemat reakcji.

Krystalizacja mieszaniny reakcyjnej z zatężonego roztworu THF w temperaturze 0 °C prowadziła do otrzymania ciemnoczerwonych, drobnych monokryształów produktu  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{THF})_2$  (**5**), wystarczająco dobrze wykształconych do przeprowadzenia analizy SCXRD. Badania rentgenostrukturalne ujawniły strukturę kompleksu benzoetanowego  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{THF})_2$  o dobrze znanej i powszechnej budowie typu *paddle wheel*. Struktura molekularna **5** została przedstawiona na Rysunku 3.51, a wybrane parametry geometryczne zestawiono w Tabeli 3.8.



Rysunek 3.51. Struktura molekularna związku **5**.

Tabela 3.8. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°) dla związku **5**.

$\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{THF})_2$			
Cr1-Cr1'	2,3352(17)	O1-Cr1-O5	90,87(15)
Cr1-O1	2,286(4)	O1-Cr1-O3	90,96(14)
Cr1-O3	2,018(3)	O2-Cr1-O3	89,65(15)
Cr1-O5	2,004(4)	O2-Cr1-O4	90,83(15)

Odległość między centrami metalicznymi w związku **5** wynosi 2,335 Å i wskazuje na występowanie wiązania poczwórnego.<sup>[168]</sup> Z budowy struktury krystalicznej można więc wnioskować, że mimo zastosowania w reakcji równomolowej ilości jonów chromu i cynku, powstał wyłącznie związek  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{THF})_2$ , co potwierdzono również analizą składu metalicznego próbki za pomocą metody ICP-OES. Analiza wykazała niską zawartość cynku na poziomie 0,083% oraz zawartość chromu wynoszącą 11,40%. Należy zaznaczyć, że w literaturze opisanych jest wiele przykładów karboksylanów chromu (II) stabilizowanych różnymi zasadami Lewisa.<sup>[168]</sup> Dinuklearny chromowy rdzeń metaliczny występuje także w analogu materiału HKUST-1.<sup>[169]</sup>

Podsumowując, obrana metoda kontrolowanej hydrolizy karboksylanów etylocynkowych w obecności benzoesanów metali przejściowych jest obiecującą strategią w procesach otrzymywania nowych kompleksów heterometalicznych o złożonych rdzeniach. Potwierdzono to otrzymując dwa nowe klastry o wysokim stopniu nuklearności zbudowane z podjednostek typu  $\{\text{M}_4(\mu_4\text{-O})\}$ :  $\text{Zn}_{5,6}\text{Co}_{7,4}(\mu_4\text{-O})_4(\text{O}_2\text{CPh})_{18}$  oraz  $\text{Zn}_{5,8}\text{Fe}_{4,2}(\mu_4\text{-O})_4(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{THF})_2$ . Ponadto otrzymano klaster hydroksylowy  $\text{Zn}_{3,6}\text{Co}_{2,4}(\mu_3\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{THF})_4$  oraz dwa proste, homometaliczne benzoesany  $\text{Ni}_3(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{THF})_4$  i  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{THF})_2$ . Wyniki badań dotyczące materiału  $\text{Zn}_{5,6}\text{Co}_{7,4}(\mu_4\text{-O})_4(\text{O}_2\text{CPh})_{18}$  zostały opublikowane w czasopiśmie Dalton Transactions.<sup>[170]</sup>

Pojawienie się w strukturze związku **3** ligandów chlorkowych świadczy o możliwości powstawania asocjatów na etapie otrzymywania roztworów benzoesanów metali. Metoda ich generowania *in situ* wymaga dalszych optymalizacji w celu zapobiegnięcia tworzenia się asocjatów.

Na podstawie niedawnych doniesień literaturowych można przypuszczać, że otrzymane w tej części pracy heterometaliczne kompleksy mogą stanowić użyteczne prekursory w syntezie materiałów typu MOF o rdzeniach nieklasycznych, których do tej pory nie otrzymano używając standardowych metod syntetycznych.<sup>[66,67]</sup>

## 4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW WŁASNYCH

Przedmiotem rozprawy doktorskiej były badania nad otrzymywaniem wielordzeniowych kompleksów metali i ich zastosowaniem jako prekursorów molekularnych w syntezie materiałów porowatych. W pierwszym etapie, wykorzystując prekursor oksocynkowy  $Zn_4O(HNOCPH)_6$ , otrzymano za pomocą metody mechanochemicznej i scharakteryzowano mikroporowate materiały IRMOF-3, IRMOF-9/10 i MOF-177. Badania prowadzone w drugiej części skupiały się wokół opracowania efektywnej mechanochemicznej metody enkapsulacji bioaktywnych cząsteczek z wstępnie zaprojektowanych prekursorów molekularnych. Rozwijając metodę SMART otrzymano i scharakteryzowano pierwszy kompozyt typu lek@MOF w procesie mechanochemicznym. W ostatniej części opisano otrzymywanie złożonych kompleksów heterometalicznych na drodze kontrolowanej hydrolizy benzoesu etylcynkowego  $[EtZn(O_2CPh)]_6$  w obecności benzoesu metalu przejściowego ( $Fe(O_2CPh)_2$ ,  $Co(O_2CPh)_2$ ).

W prezentowanej rozprawie wyróżnić można następujące osiągnięcia naukowe:

- Rozszerzono opracowaną w zespole macierzystym mechanochemiczną metodę SMART do otrzymywania mikroporowatych materiałów typu MOF. Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie kompleksu oksocynkowego  $Zn_4O(HNOCPH)_6$  jako prekursora w mechanochemicznej reakcji pozwoliło na otrzymanie szeregu materiałów porowatych typu MOF opartych na SBU typu  $Zn_4O(-COO)_6$ . Metoda okazała się skuteczna zarówno w przypadku użycia łączników dikarboksyłanowych (IRMOF-3, IRMOF-9/10), jak również trikarboksylanowych (MOF-177). Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane metodą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD), spektroskopią w podczerwieni (FTIR), skaningową mikroskopią elektronową (SEM), a na podstawie badań adsorpcji  $N_2$  wyznaczono powierzchnie właściwe BET otrzymanych materiałów.
- Również w oparciu o mechanochemiczną metodę SMART opracowano nowatorską ścieżkę syntezy umożliwiającą szybką i wydajną enkapsulację wybranego leku w matrycy materiału MOF kompozytu. Stosując molekularny prekursor  $[Cu_2(IBU)_4] \cdot 2DMF$ , zawierający w swojej strukturze fragment jednostki węzłowej materiału MOF (HKUST-1) stabilizowany przez bioaktywne ligandy (tj.

przez cząsteczki zdeprotonowanego leku, ibuprofenu), oraz kwas trikarboksylowy H<sub>3</sub>BTC otrzymano krystaliczny kompozyt IBU@HKUST-1. Badania sorpcyjne otrzymanego kompozytu ukazały jego nieporowaty charakter i jednocześnie potwierdziły, że ibuprofen zajmuje pory materiału HKUST-1. Uwolnienie ibuprofenu w roztworze PBS trwało 14 dni i osiągnęło wartość 94%.

- Opracowano unikalną metodę syntezy nowych kompleksów heterometalicznych o złożonych rdzeniach za pomocą kontrolowanej hydrolizy benzoesanu etylcynekowego [EtZn(O<sub>2</sub>CPh)]<sub>6</sub> w obecności benzoesanów metali przejściowych. Otrzymano i scharakteryzowano strukturalnie dwa nowe klastery o wysokim stopniu nuklearności zbudowane z podjednostek typu {M<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)}: Zn<sub>5,6</sub>Co<sub>7,4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>18</sub> i Zn<sub>5,8</sub>Fe<sub>4,2</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>12</sub>(THF)<sub>2</sub>, oraz klastery z podjednostką hydroksylową typu {M(μ<sub>3</sub>-OH)}, Zn<sub>3,6</sub>Co<sub>2,4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>10</sub>(THF)<sub>4</sub>. W trakcie prowadzenia badań otrzymano ponadto proste homometaliczne benzoesany: Ni<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>6</sub>(THF)<sub>4</sub> oraz Cr<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>.

Podsumowując, zaprezentowane w rozprawie wyniki badań otwierają nowe możliwości i perspektywy w racjonalnym konstruowaniu materiałów mikroporowatych typu MOF o zadanych funkcjonalnościach. Ponadto obserwacje i wnioski dotyczące mechanochemicznej części pracy wnoszą istotny wkład w badania nad bezrozpuszczalnikowym otrzymywaniem materiałów MOF i poszerzają wiedzę z zakresu enkapsulacji cząsteczek aktywnych w materiałach porowatych.

## 5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### Uwagi ogólne

Prekursor  $Zn_4O(HNOCP_h)_6$  oraz związki **1-5** zostały otrzymane z zastosowaniem techniki Schlenka w atmosferze osuszonego i odtlenionego azotu. Reakcje prowadzono w naczyniach Schlenka o pojemności 50 cm<sup>3</sup> zaopatrzonych w magnetyczne elementy mieszające. Rozpuszczalniki użyte w reakcjach prowadzonych techniką Schlenka zostały uprzednio oczyszczone za pomocą układu do oczyszczania rozpuszczalników MBraun MB SPS-5. Układy reakcyjne chłodzono za pomocą łaźni suchy lód/izopropanol. Reakcje mechanochemiczne prowadzono w agatowym młynie kulowym o pojemności 10 ml z kulami o średnicy 7-10 mm z wykorzystaniem młyna miksującego RETSCH MM400.

### Aparatura

Badania <sup>1</sup>H NMR w roztworze wykonano na spektrometrze Bruker 400 MHz. Deuterowane rozpuszczalniki firmy Deutero użyto bez uprzedniego oczyszczenia.

Badania FTIR (ATR) wykonano na spektrofotometrze Bruker Vertex 80V.

Badania proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej PXRD przeprowadzono z wykorzystaniem dyfraktometru firmy PANalytical Empyrean wyposażonego w lampę miedziową (Cu K $\alpha$ ).

Badania sorpcji azotu metodą wolumetryczną zostały wykonane z wykorzystaniem aparatu Micromeritics ASAP 2020. Dokładnie odważoną próbkę utrzymywano pod aktywną próżnią pompy olejowej przez około 24 h w temperaturze 200 – 250 °C. Izotermy adsorpcji zmierzono w temperaturze 77 K z użyciem łaźni z ciekłym azotem. Powierzchnie właściwe materiałów zostały wyznaczone przez dopasowanie eksperymentalnej izotermy adsorpcji N<sub>2</sub> do równania BET w przedziale ciśnień względnych 0,005 – 0,1.

Badania termogravimetryczne wykonano na aparacie TA Instruments Q600.

Obrazowanie SEM zostało wykonane w Instytucie Chemii Fizycznej przez mgr inż. Wojciecha Marynowskiego.

## Związki wyjściowe i odczynniki

Odczynniki:  $\text{Et}_2\text{Zn}$  (ABCR), benzamid (ABCR), kwas 2-aminotereftalowy (Sigma Aldrich), kwas bifenylo-4,4'-dikarboksylowy (ABCR), kwas 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowy (Sigma Aldrich), ibuprofenu (ABCR), octan (II) miedzi (POCh), kwas benzoowy (Sigma Aldrich),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (POCh), benzaldehyd (Sigma Aldrich), NaH (Alfa Aesar),  $\text{FeCl}_2$  (TCI),  $\text{NiCl}_2$  (Alfa Aesar),  $\text{CrCl}_2$  (Alfa Aesar), zostały użyte bez wcześniejszego oczyszczenia. Woda odtleniona została przygotowana z wykorzystaniem obniżonego ciśnienia, łaźni ultradźwiękowej i barbotażu gazowym azotem.

Rozpuszczalniki użyte do syntezy techniką Schlenka: THF, heksan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , toluen, zostały odtlenione i odwodnione za pomocą automatycznego układu SPS. W pozostałych przypadkach użyto rozpuszczalniki czystości cz.d.a. bez uprzedniego oczyszczenia.

## 5.1. Mechanochemiczna synteza materiałów MOF opartych na SBU typu $\text{Zn}_4\text{O}(-\text{COO})_6$

### Synteza prekursora $\text{Zn}_4\text{O}(\text{HNOPh})_6$

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w element mieszający umieszczono benzamid (1,410 g, 11,639 mmol) który poddano działaniu aktywnej próżni pompy olejowej przez 15 min. Następnie dodano 20 ml THF i po rozpuszczeniu benzamidu układ schłodzono w łaźni suchy lód/izopropanol do temperatury  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Następnie do schłodzonego roztworu za pomocą szczelnej strzykawki dodano kroplami  $\text{Et}_2\text{Zn}$  (0,8 ml, 0,958 g, 7,759 mmol) po czym odstawiono łaźnię i pozostawiono układ do osiągnięcia temperatury pokojowej. Po 2 h do intensywnie mieszanego układu reakcyjnego dodano za pomocą strzykawki mikrolitrowej odgazowaną wodę (35  $\mu\text{L}$ , 1,940 mmol) i reakcję pozostawiono na 20 h. Następnie ściągnięto roztwór z nad mikrokryształicznego osadu i przemyto dwa razy świeżą porcją zimnego THF (2 x 5ml). Produkt suszono pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej przez 6 h.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  5,50 - 6,50 (br. m, 1H; NH), 7,30 - 7,65 (m, 3H; Ar), 7,70 - 7,95 (m, 2H; Ar).

**Mechanochemiczna reakcja prekursora  $Zn_4O(HNOPh)_6$  z kwasem 2-aminotereftalowym w stosunku molowym 1:3 metodą *neat grinding***

W naczyniu agatowym o pojemności 10 ml umieszczono prekursor  $Zn_4O(HNOPh)_6$  (0,1 g, 0,1 mmol), kwas 2-aminotereftalowy (0,054 g, 0,3 mmol) i dwie kule agatowe o średnicy 7 mm. Naczynie szczelnie zamknięto i umieszczono w młynie miksującym. Reakcję prowadzono przez 30 min z częstotliwością 30 Hz. Po zakończeniu reakcji otrzymany materiał przemyto trzykrotnie 3 ml THF w odstępie kilku godzin, za każdym razem odwirowując fiolkę z zawartością za pomocą centryfugi. Wydajność 36 mg, 44%.

**Mechanochemiczna reakcja prekursora  $Zn_4O(HNOPh)_6$  z kwasem bifenylo-4,4'-dikarboksylowym w stosunku molowym 1:3 metodą LAG**

W naczyniu agatowym o pojemności 10 ml umieszczono prekursor  $Zn_4O(HNOPh)_6$  (0,1 g, 0,1 mmol), kwas bifenylo-4,4'-dikarboksylowy (0,073 g, 0,3 mmol), 100  $\mu$ L DMF i dwie kule agatowe o średnicy 7 mm. Naczynie szczelnie zamknięto i umieszczono w młynie miksującym. Reakcję prowadzono przez 30 min z częstotliwością 30 Hz. Po zakończeniu reakcji otrzymany materiał przemyto trzykrotnie 3 ml THF w odstępie kilku godzin, za każdym razem odwirowując fiolkę z zawartością za pomocą centryfugi. Wydajność 58 mg, 58%.

**Mechanochemiczna reakcja prekursora  $Zn_4O(HNOPh)_6$  z kwasem 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowym w stosunku molowym 1:3 metodą LAG**

W naczyniu agatowym o pojemności 10 ml umieszczono prekursor  $Zn_4O(HNOPh)_6$  (0,1 g, 0,1 mmol), kwas 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowy (0,088 g, 0,3 mmol), 100  $\mu$ L DEF i dwie kule agatowe o średnicy 7 mm. Naczynie szczelnie zamknięto i umieszczono w młynie miksującym. Reakcję prowadzono przez 30 min z częstotliwością 30 Hz. Po zakończeniu reakcji otrzymany materiał przemyto trzykrotnie 3 ml THF w odstępie kilku godzin, za każdym razem odwirowując fiolkę z zawartością za pomocą centryfugi. Wydajność 54 mg, 47%.

## 5.2. Reakcje otrzymywania prekursorów miedziowych i syntezy kompozytu IBU@HKUST-1

### Synteza prekursora $\text{Cu}_2(\text{IBU})_4$

Ibuprofen (1,13 g, 5,48 mmol) rozpuszczono w 20 ml 96% etanolu. W osobnym naczyniu sporządzono roztwór octanu (II) miedzi (0,5 g, 2,75 mmol) w 20 ml wody dejonizowanej. Następnie roztwór ibuprofenu dodano do intensywnie mieszanego roztworu octanu miedzi i mieszaninę pozostawiono na 30 min. Turkusowoniebieski osad odsączono, przemyto wodą dejonizowaną i trzykrotnie niewielką ilością (10 ml) zimnego etanolu. Produkt suszono pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej przez 6 h. Wydajność 0,99 g, 78%. Analiza elementarna: teor.: C 66,87% i H 7,23%; otrz.: C 66,06% i H 7,41%.

### Synteza prekursora $[\text{Cu}_2(\text{IBU})_4] \cdot 2\text{DMF}$

Do syntezy użyto uprzednio zsyntezowany związek  $\text{Cu}_2(\text{IBU})_4$  (1,5 g, 1,6 mmol), który rozpuszczono w 20 ml DMF. Duże ciemnozielone monokryształy produktu otrzymano przez powolne odparowywanie mieszaniny w temperaturze pokojowej przez 10 dni. Wydajność 1,61 g, 92%. Analiza elementarna: teor.: C 63,60%, H 7,49%, N 2,56%; otrz.: C 64,48%, H 7,05%, N 1,41%.

### Mechanochemiczna reakcja prekursora $[\text{Cu}_2(\text{IBU})_4] \cdot 2\text{DMF}$ z kwasem 1,3,5-benzenotrikarboksylowym

W naczyniu agatowym o pojemności 10 ml umieszczono prekursor  $[\text{Cu}_2(\text{IBU})_4] \cdot 2\text{DMF}$  (0,150 g, 0,137 mmol), kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy (0,039 g, 0,183 mmol) i jedną kulę agatową o średnicy 10 mm. Naczynie szczelnie zamknięto i umieszczono w młynie miksującym. Reakcję prowadzono przez 25 min z częstotliwością 25 Hz. Otrzymany kompozyt IBU@HKUST-1 poddano analizie IR, PXRD, TG, badaniu sorpcji  $\text{N}_2$  i badaniu profilu uwalniania ibuprofenu z kompozytu w PBS. Szczegółowy opis badań w Rozdziale 3.3.2).



### 5.3. Reakcje hydrolizy [EtZn(O<sub>2</sub>CPh)]<sub>6</sub> w obecności benzoesanów metali przejściowych na drugim stopniu utlenienia

#### Synteza prekursora Co(O<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub>

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (2,91 g, 10 mmol) i 25 ml benzaldehydu. Mieszaninę ogrzano do wrzenia a następnie dodano ostrożnie 50 ml toluenu. Po ostudzeniu reakcji do temperatury pokojowej osad zebrano, przemyto toluenem i wysuszono na próżni. Wydajność 2,31 g, 77%. Analiza elementarna: teor.: C 55,8%, H 3,35%; otrz.: C 56,5%, H 3,41%.

#### Reakcja otrzymywania związku Zn<sub>3,6</sub>Co<sub>2,4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>10</sub>(THF)<sub>4</sub> (1)

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono kwas benzoesowy (128 mg, 1,05 mmol) i poddano działaniu próżni przez 30 min. Dodano 10 ml THF i układ reakcyjny schłodzono do temperatury -78 °C. Następnie dodano kroplami 2,1 M roztwór Et<sub>2</sub>Zn w heksanie (0,5 ml, 1,05 mmol) i mieszaninę pozostawiono do samorzutnego ogrzania się do temperatury pokojowej. Po 1,5 h dodano Co(O<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub> (316 mg, 1,05 mmol) w formie stałej w jednej porcji i kontynuowano mieszanie przez 1 h. Do intensywnie mieszanego roztworu za pomocą strzykawki mikrolitrowej dodano odgazowaną wodę (9,5 μL, 0,53 mmol) i reakcję pozostawiono na 20 godzin. Następnie usunięto lotne składniki mieszaniny pod obniżonym ciśnieniem pompy olejowej, a otrzymany osad rekrytalizowano z zatężonego roztworu THF. Związek **1** otrzymano z wydajnością 419 g, 50% (liczone na zużyty do reakcji Co(O<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub>). Analiza elementarna: teor.: C 54,10%, H 4,43%; otrz.: C 55,64%, H 3,41%, ICP-OES: Co 7,32%, Zn 12,05%.

#### Reakcja otrzymywania związku Zn<sub>5,6</sub>Co<sub>7,4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>18</sub> (2)

Syntezę przeprowadzono analogicznie jak w przypadku związku **1**, z tą różnicą, że mieszaninę poreakcyjną rekrytalizowano w temperaturze pokojowej z układu rozpuszczalników CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan (7,5 ml : 7,5 ml). Związek **2** w postaci dużych kobałtowo-niebieskich monokryształów otrzymano z wydajnością 228 mg, 38% (w przeliczeniu na zużyty w reakcji Et<sub>2</sub>Zn). Analiza elementarna: teor: C 48,53%, H 3,17%; otrz.: C 49,51%, H 3,14%. ICP-OES: Co 13,99%, Zn 11,74%.

### **Reakcja otrzymywania związku $Zn_{5,8}Fe_{4,2}(\mu_4-O)_4(\mu_2-Cl)_2(O_2CPh)_{12}(THF)_2$ (**3**)**

W pierwszym etapie przygotowano roztwór chlorku żelaza (II) w THF. W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono kwas benzoesowy (103 mg, 0,84 mmol) i 10 ml THF. Po całkowitym rozpuszczeniu dodano wodorek sodu (20 mg, 0,84 mmol) i mieszanie kontynuowano przez 30 min. Następnie do mieszaniny dodano chlorek żelaza (II) (53 mg, 0,42 mmol) i reakcję prowadzono przez 36 h. Mieszaninę przesączono przez sączonek PTFE o średnicy porów 0,2  $\mu m$  i tak przygotowany roztwór użyto w następnym etapie reakcji. W osobnym naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono kwas benzoesowy (51 mg, 0,42 mmol) i poddano działaniu próżni przez 30 min. Dodano 10 ml THF i układ reakcyjny schłodzono do temperatury  $-78$  °C. Następnie dodano kroplami 2,1 M roztwór  $Et_2Zn$  w heksanie (0,2 ml, 0,42 mmol) i mieszaninę pozostawiono do samorzutnego ogrzania się do temperatury pokojowej. Po 1,5 h dodano uprzednio przygotowany roztwór chlorku żelaza (II) w THF i reakcję kontynuowano 2 h. Lotne składniki oddestylowano a powstały osad krystalizowano z toluenu w temperaturze  $4$  °C. Otrzymano duże ciemnobrązowe monokryształy związku **3** z wydajnością 40 mg, 17% (w przeliczeniu na zużyty w reakcji benzoosan żelaza). Analiza elementarna: teor: C 47,09%, H 3,26%, Cl 3,02%; otrz.: C 47,44%, H 3,64%, Cl 2,5%. ICP-OES: Fe 9,03%, Zn 14,44%.

### **Reakcja otrzymywania związku $Ni_3(O_2CPh)_6(THF)_4$ (**4**)**

Kryształy tego związku otrzymano w reakcji prowadzonej zgodnie z procedurą otrzymywania związku **3**, stosując zamiast chlorku żelaza (II) chlorek niklu (II). Analiza elementarna: teor: C 58,48%, H 5,25%; otrz.: C 58,93%, H 5,52%. ICP-OES: Ni 12,04%, Zn 0,02%.

### **Reakcja otrzymywania związku $Cr_2(O_2CPh)_2(THF)_2$ (**5**)**

Kryształy tego związku otrzymano w reakcji prowadzonej zgodnie z procedurą otrzymywania związku **1**, stosując zamiast benzoesanu kobaltu  $Co(O_2CPh)_2$  benzoosan chromu (II). Analiza elementarna: teor: C 59,02%, H 4,95%; otrz.: C 53,34%, H 4,65%. ICP-OES: Cr 11,40%, Zn 0,083%.

#### 5.4. Metodyka badań rentgenostrukturalnych i dane krystalograficzne

W atmosferze gazu obojętnego wybrany monokryształ badanego kompleksu umieszczono w oleju Paratone-N, po czym nałożono na nylonową pętelkę i montowano na główce goniometrycznej. Pomiarów rentgenowskie przeprowadzane były w temperaturze 100K na dyfraktometrach: Enraf Nonius FR 590 z kamerą CCD i Agilent Super Nova. W obydwu aparatach do pomiarów wykorzystywano promieniowanie lampy molibdenowej Mo-K ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Redukcja danych krystalograficznych wykonywana była przy użyciu standardowego oprogramowania wyżej wymienionych dyfraktometrów. Struktury kompleksów rozwiązywano metodami bezpośrednimi (wykorzystując program SHELXS), po czym udokładniano je przy pomocy pełnomacierzowej metody najmniejszych kwadratów z użyciem F2 (program SHELXL 97). Poniżej zestawiono parametry pomiarów dla wyizolowanych kompleksów. Przedstawione struktury zostały zmierzone i rozwiązane przez dr inż. Iwonę Justyniak z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

związek	<b>[Cu<sub>2</sub>(IBU)<sub>4</sub>]·2DMF</b>	<b>Zn<sub>3,6</sub>Co<sub>2,4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>10</sub>(THF)<sub>4</sub></b> <b>(1)</b>	<b>Zn<sub>5,6</sub>Co<sub>7,4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>18</sub></b> <b>(2)</b>
wzór	C <sub>58</sub> H <sub>82</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>86</sub> H <sub>84</sub> O <sub>26</sub> Co <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub>	C <sub>126</sub> H <sub>90</sub> O <sub>40</sub> Co <sub>6</sub> Zn <sub>7</sub>
masa cząsteczkowa	1094,33	1899,99	3055,14
układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	trygonalny
grupa przestrzenna, nr	<i>P</i> -1 (nr 2)	<i>P</i> -1 (2)	<i>R</i> 3 (nr 146)
temperatura pomiaru, K	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> /Å	10,2503(9)	11,9179(5)	22,1339(5)
<i>b</i> /Å	10,7730(6)	13,1763(6)	22,1339(5)
<i>c</i> /Å	14,8841(13)	15,0134(6)	26,6450(6)
<i>α</i> (°)	84,747(6)	111,029(4)	90,00
<i>β</i> (°)	88,086(7)	100,476(4)	90,00
<i>γ</i> (°)	62,012(7)	100,671(4)	120,00
objętość komórki elementarnej <i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1445,2(2)	2081,81(17)	11304,8(6)
<i>Z</i>	1	1	3
<i>F</i> (000)	582	976	4614
gęstość (obliczona), g/cm <sup>-3</sup>	1,257	,516	1,346
liniowy współczynnik absorpcji, mm <sup>-1</sup>	0,792	1,424	1,801
zakres kąta <i>θ</i> , (°)	3,341 – 29,185	3,020 – 26,499	3,188 – 28,863
ilość refleksów zebranych	10900	15621	10951
ilość refleksów niezależnych	6568 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0925)	8607 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0442)	10951 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0425)
ilość danych / więzów / parametrów	6568 / 0 / 332	8607 / 0 / 532	10951 / 1 / 539
wskaźnik rozbieżności <i>R</i> (dla wszystkich refleksów)	<i>R</i> 1 = 0,1233, <i>wR</i> 2 = 0,3048	<i>R</i> 1 = 0,0701, <i>wR</i> 2 = 0,1448	<i>R</i> 1 = 0,0682, <i>wR</i> 2 = 0,1471
wskaźnik rozbieżności <i>R</i> (dla [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> ])	<i>R</i> 1 = 0,1107, <i>wR</i> 2 = 0,2955	<i>R</i> 1 = 0,0524, <i>wR</i> 2 = 0,1312	<i>R</i> 1 = 0,0512, <i>wR</i> 2 = 0,1351
współczynnik dopasowania (Goof)	1,140	1,052	1,082
elektronowa gęstość resztkowa, e·Å <sup>-3</sup>	+1,64/-1,47	+1,011/-1,016	+1,17/-0,804

związek	<b>Zn<sub>5.8</sub>Fe<sub>4.2</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>12</sub>(THF)<sub>2</sub> (3)</b>	<b>Ni<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>6</sub>(THF)<sub>4</sub> (4)</b>	<b>Cr<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (5)</b>
wzór	C <sub>92</sub> H <sub>76</sub> O <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> Zn <sub>6</sub> · 7(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	C <sub>62</sub> H <sub>70</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>17</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> O <sub>10</sub> Cr <sub>2</sub>
masa cząsteczkowa	2993,11	3055,14	732,65
układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	jednoskośny
grupa przestrzenna, nr	<i>P</i> -1 (2)	<i>P</i> -1 (nr 2)	<i>P</i> 21/ <i>c</i> (nr 14)
temperatura pomiaru, K	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> /Å	14,6034(5)	11,5335(4)	9,4584(13)
<i>b</i> /Å	15,6501(5)	11,8127(4)	10,5240(8)
<i>c</i> /Å	16,9496(6)	21,4485(8)	17,4942(16)
$\alpha$ (°)	64,354(3)	96,593(3)	90,00
$\beta$ (°)	71,190(3)	91,594(3)	100,294(10)
$\gamma$ (°)	88,260(3)	98,185(3)	90,00
objętość komórki elementarnej <i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3278,4(2)	2870,39(18)	1713,3(3)
<i>Z</i>	1	2	2
<i>F</i> (000)	1536	1324	760
gęstość (obliczona), g/cm <sup>-3</sup>	1,516	1,462	1,420
liniowy współczynnik absorpcji, mm <sup>-1</sup>	1,621	1,046	0,691
zakres kąta $\theta$ , (°)	3,192 - 29,103	2,313 - 26,500	3,506 - 26,498
ilość refleksów zebranych	33085	22460	6359
ilość refleksów niezależnych	15159 (R <sub>int</sub> = 0,0305)	118801 (R <sub>int</sub> = 0,0358)	3222 (R <sub>int</sub> = 0,1084)
ilość danych / więzów / parametrów	15159 / 354 / 909	11880 / 0 / 752	3222 / 0 / 217
wskaźnik rozbieżności <i>R</i> (dla wszystkich)	<i>R</i> 1 = 0,0429 , <i>wR</i> 2 = 0,0821	<i>R</i> 1 = 0,0606 , <i>wR</i> 2 = 0,1285	<i>R</i> 1 = 0,1209 , <i>wR</i> 2 = 0,2100
wskaźnik rozbieżności <i>R</i> (dla [I > 2σ(I)])	<i>R</i> 1 = 0,0330, <i>wR</i> 2 = 0,0772	<i>R</i> 1 = 0,0481 , <i>wR</i> 2 =	<i>R</i> 1 = 0,0787 , <i>wR</i> 2 = 0,1931
współczynnik dopasowania (Goof)	1,061	1,074	1,067
elektronowa gęstość resztkowa, e · Å <sup>-3</sup>	+0,547/-0,601	+0,90/-0,82	+0,532/-0,988

## 6. LITERATURA

- [1] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85*, 1715–1724.
- [2] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330.
- [3] M. O’Keeffe, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1215.
- [4] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.
- [5] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [6] M. Eddaoudi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [7] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368–12369.
- [8] H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9147–9152.
- [9] B.-Q. Ma, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4912–4914.
- [10] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gandara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O’Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2012**, *336*, 1018–1023.
- [11] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, H. Jasuja, T. G. Glover, Y. Huang, K. S. Walton, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5642.
- [12] T. C. Wang, W. Bury, D. A. Gómez-Gualdrón, N. A. Vermeulen, J. E. Mondloch, P. Deria, K. Zhang, P. Z. Moghadam, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, J. F. Stoddart, J. T. Hupp, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3585–3591.
- [13] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939–943.
- [14] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103*, 10186–10191.
- [15] C.-H. Kuo, Y. Tang, L.-Y. Chou, B. T. Sneed, C. N. Brodsky, Z. Zhao, C.-K. Tsung, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14345–14348.
- [16] G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832–7833.
- [17] Y.-S. Li, F.-Y. Liang, H. Bux, A. Feldhoff, W.-S. Yang, J. Caro, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 548–551.
- [18] I. B. Vasconcelos, T. G. da Silva, G. C. G. Militão, T. A. Soares, N. M. Rodrigues, M. O. Rodrigues, N. B. da Costa, R. O. Freire, S. A. Junior, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 9437.
- [19] C.-Y. Sun, C. Qin, X.-L. Wang, G.-S. Yang, K.-Z. Shao, Y.-Q. Lan, Z.-M. Su, P. Huang, C.-G. Wang, E.-B. Wang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6906.
- [20] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
- [21] N. L. Rosi, *Science* **2003**, *300*, 1127–1129.
- [22] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781.
- [23] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.
- [24] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126–1162.
- [25] J. Čejka, A. Corma, S. Zones, Eds., *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, Wiley, **2010**.
- [26] R. C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, **2005**.

- [27] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251.
- [28] S. Ma, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 44–53.
- [29] J. Cao, X. Li, H. Tian, *CMC* **2020**, *27*, 5949–5969.
- [30] N. J. Hinks, A. C. McKinlay, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *129*, 330–334.
- [31] M. B. Majewski, A. J. Howarth, P. Li, M. R. Wasielewski, J. T. Hupp, O. K. Farha, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4082–4091.
- [32] B. Zhang, Y. Luo, K. Kanyuck, G. Bauchan, J. Mowery, P. Zavalij, *J. Agric. Food Chem.* **2016**, *64*, 5164–5170.
- [33] H. Amer Hamzah, D. Rixson, J. Paul-Taylor, H. V. Doan, C. Dadswell, G. W. Roffe, A. Sridhar, C. L. Hobday, C. Wedd, T. Düren, W. O. H. Hughes, J. Spencer, A. D. Burrows, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 10334–10338.
- [34] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974–5978.
- [35] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774–6780.
- [36] S. R. Miller, D. Heurtaux, T. Baati, P. Horcajada, J.-M. Grenèche, C. Serre, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4526.
- [37] L. Cooper, T. Hidalgo, M. Gorman, T. Lozano-Fernández, R. Simón-Vázquez, C. Olivier, N. Guillou, C. Serre, C. Martineau, F. Taulelle, D. Damasceno-Borges, G. Maurin, Á. González-Fernández, P. Horcajada, T. Devic, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5848–5851.
- [38] W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9024–9025.
- [39] W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9852–9853.
- [40] S. Moncada, R. M. Palmer, E. A. Higgs, *Pharmacol Rev* **1991**, *43*, 109–142.
- [41] D. J. Smith, D. Chakravarthy, S. Pulfer, M. L. Simmons, J. A. Hrabie, M. L. Citro, J. E. Saavedra, K. M. Davies, T. C. Hutsell, D. L. Mooradian, S. R. Hanson, L. K. Keefer, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1148–1156.
- [42] H. Zhang, G. M. Annich, J. Miskulin, K. Stankiewicz, K. Osterholzer, S. I. Merz, R. H. Bartlett, M. E. Meyerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5015–5024.
- [43] P. S. Wheatley, A. R. Butler, M. S. Crane, S. Fox, B. Xiao, A. G. Rossi, I. L. Megson, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 502–509.
- [44] A. C. McKinlay, B. Xiao, D. S. Wragg, P. S. Wheatley, I. L. Megson, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10440–10444.
- [45] J. An, S. J. Geib, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8376–8377.
- [46] Q. Hu, J. Yu, M. Liu, A. Liu, Z. Dou, Y. Yang, *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 5679–5685.
- [47] K. Roth Stefaniak, C. C. Epley, J. J. Novak, M. L. McAndrew, H. D. Cornell, J. Zhu, D. K. McDaniel, J. L. Davis, I. C. Allen, A. J. Morris, T. Z. Grove, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7617–7620.
- [48] K. M. L. Taylor-Pashow, J. Della Rocca, Z. Xie, S. Tran, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14261–14263.
- [49] H. Zheng, Y. Zhang, L. Liu, W. Wan, P. Guo, A. M. Nyström, X. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 962–968.
- [50] D. Cunha, M. Ben Yahia, S. Hall, S. R. Miller, H. Chevreau, E. Elkaïm, G. Maurin, P. Horcajada, C. Serre, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2767–2776.
- [51] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232–1268.

- [52] L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7649.
- [53] L. Takacs, *J Therm Anal Calorim* **2007**, *90*, 81–84.
- [54] T. Friščić, C. Mottillo, H. M. Titi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1018–1029.
- [55] D. Gracin, V. Štrukil, T. Friščić, I. Halasz, K. Užarević, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6193–6197.
- [56] T. Friščić, I. Halasz, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, S. A. J. Kimber, V. Honkimäki, R. E. Dinnebier, *Nature Chem* **2013**, *5*, 66–73.
- [57] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413–447.
- [58] T. R. Musgrave, C. E. Mattson, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1433–1436.
- [59] A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S. L. James, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 211.
- [60] T. Friščić, L. Fábíán, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 743.
- [61] T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 712–715.
- [62] P. J. Beldon, L. Fábíán, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9640–9643.
- [63] C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6285–6289.
- [64] V. Guillerme, S. Gross, C. Serre, T. Devic, M. Bauer, G. Férey, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 767–769.
- [65] S. Hausdorf, F. Baitalow, T. Böhle, D. Rafaja, F. O. R. L. Mertens, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10978–10981.
- [66] S. Smolders, A. Struyf, H. Reinsch, B. Bueken, T. Rhauderwiek, L. Mintrop, P. Kurz, N. Stock, D. E. De Vos, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 876–879.
- [67] A. A. Bezrukov, K. W. Törnroos, E. Le Roux, P. D. C. Dietzel, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2735–2738.
- [68] X.-L. Wang, C. Qin, S.-X. Wu, K.-Z. Shao, Y.-Q. Lan, S. Wang, D.-X. Zhu, Z.-M. Su, E.-B. Wang, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 5291–5295.
- [69] D. Prochowicz, K. Sokołowski, I. Justyniak, A. Kornowicz, D. Fairen-Jimenez, T. Friščić, J. Lewiński, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4032–4035.
- [70] K. Užarević, T. C. Wang, S.-Y. Moon, A. M. Fidelli, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Friščić, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2133–2136.
- [71] Y.-H. Huang, W.-S. Lo, Y.-W. Kuo, W.-J. Chen, C.-H. Lin, F.-K. Shieh, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5818–5821.
- [72] B. Karadeniz, A. J. Howarth, T. Stolar, T. Islamoglu, I. Dejanović, M. Tireli, M. C. Wasson, S.-Y. Moon, O. K. Farha, T. Friščić, K. Užarević, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 15841–15849.
- [73] A. M. Fidelli, B. Karadeniz, A. J. Howarth, I. Huskić, L. S. Germann, I. Halasz, M. Etter, S.-Y. Moon, R. E. Dinnebier, V. Stilinović, O. K. Farha, T. Friščić, K. Užarević, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6999–7002.
- [74] S. M. Shaikh, P. M. Usov, J. Zhu, M. Cai, J. Alatis, A. J. Morris, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5145–5153.
- [75] B. Karadeniz, D. Žilić, I. Huskić, L. S. Germann, A. M. Fidelli, S. Muratović, I. Lončarić, M. Etter, R. E. Dinnebier, D. Barišić, N. Cindro, T. Islamoglu, O. K. Farha, T. Friščić, K. Užarević, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19214–19220.
- [76] *Nature Chem* **2016**, *8*, 987–987.
- [77] S. Abednatanzi, P. Gohari Derakhshandeh, H. Depauw, F.-X. Coudert, H. Vrielinck, P. Van Der Voort, K. Leus, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2535–2565.



- [78] A. M. Rice, G. A. Leith, O. A. Ejegbavwo, E. A. Dolgoplova, N. B. Shustova, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1938–1946.
- [79] J. He, J. Yu, Y. Zhang, Q. Pan, R. Xu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9279–9282.
- [80] Z.-Z. Lu, R. Zhang, Y.-Z. Li, Z.-J. Guo, H.-G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4172–4174.
- [81] T. K. Prasad, D. H. Hong, M. P. Suh, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14043–14050.
- [82] M. Lalonde, W. Bury, O. Karagiari, Z. Brown, J. T. Hupp, O. K. Farha, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5453.
- [83] M. Dincă, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11172–11176.
- [84] S. Das, H. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3814–3815.
- [85] C. K. Brozek, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12886–12891.
- [86] C. K. Brozek, M. Dincă, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2110.
- [87] H. G. T. Nguyen, N. M. Schweitzer, C.-Y. Chang, T. L. Drake, M. C. So, P. C. Stair, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2496–2500.
- [88] X. Song, T. K. Kim, H. Kim, D. Kim, S. Jeong, H. R. Moon, M. S. Lah, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3065–3073.
- [89] Y. Jiao, C. R. Morelock, N. C. Burtch, W. P. Mounfield, J. T. Hungerford, K. S. Walton, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 12408–12414.
- [90] Y. Zhang, B. Chen, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4433–4435.
- [91] S. R. Caskey, A. J. Matzger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7942–7944.
- [92] H. Depauw, I. Nevjestic, J. De Winne, G. Wang, K. Haestraete, K. Leus, A. Verberckmoes, C. Detavernier, F. Callens, E. De Canck, H. Vrielinck, P. Van Der Voort, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8478–8481.
- [93] S. Wongsakulphasatch, F. Nouar, J. Rodriguez, L. Scott, C. Le Guillouzer, T. Devic, P. Horcajada, J.-M. Grenèche, P. L. Llewellyn, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, C. Serre, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10194–10197.
- [94] A. A. Sopianik, M. A. Kiskin, K. A. Kovalenko, D. G. Samsonenko, D. N. Dybtsev, N. Audebrand, Y. Sun, V. P. Fedin, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3676–3686.
- [95] A. A. Sopianik, E. R. Dudko, D. G. Samsonenko, V. A. Lazarenko, P. V. Dorovatovskii, V. P. Fedin, *Inorganica Chimica Acta* **2021**, *517*, 120216.
- [96] G. Ayoub, B. Karadeniz, A. J. Howarth, O. K. Farha, I. Đilović, L. S. Germann, R. E. Dinnebier, K. Užarević, T. Friščić, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 5494–5501.
- [97] L.-D. Lin, D. Zhao, X.-X. Li, S.-T. Zheng, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 442–453.
- [98] L. Marleny Rodriguez-Albelo, A. R. Ruiz-Salvador, A. Sampieri, D. W. Lewis, A. Gómez, B. Nohra, P. Mialane, J. Marrot, F. Sécheresse, C. Mellot-Draznieks, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, A. Dolbecq, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16078–16087.
- [99] C. Xu, N. Hedin, H.-T. Shi, Q.-F. Zhang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3710–3712.
- [100] L. Hiltunen, M. Leskelä, M. Mäkelä, L. Niinistö, L. Niinistö, *Acta Chem. Scand.* **1987**, *41a*, 548–555.
- [101] V. Auger, I. Robin, *Compt. Rend.* **1924**, 1546–1548.
- [102] H. Koyama, Y. Saito, *BCSJ* **1954**, *27*, 112–114.
- [103] S. D. Pike, E. R. White, M. S. P. Shaffer, C. K. Williams, *Nat Commun* **2016**, *7*, 13008.
- [104] W. Bury, A. M. Walczak, M. K. Leszczyński, J. A. R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15031–15037.
- [105] M. Terlecki, I. Justyniak, M. K. Leszczyński, J. Lewiński, *Commun Chem* **2021**, *4*, 133.
- [106] C. S. McCowan, T. L. Groy, M. T. Caudle, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1120–1127.

- [107] J. Lewiński, K. Suwała, T. Kaczorowski, M. Gałęzowski, D. T. Gryko, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Chem. Commun.* **2009**, 215–217.
- [108] O. Berkesi, I. Dreveni, J. A. Andor, J. Mink, *Inorganica Chimica Acta* **1992**, *195*, 169–173.
- [109] J. Lewiński, W. Bury, M. Dutkiewicz, M. Maurin, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 573–576.
- [110] W. Bury, I. Justyniak, D. Prochowicz, A. Rola-Noworyta, J. Lewiński, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7410–7414.
- [111] S. Schulz, S. Schmidt, D. Bläser, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4157–4160.
- [112] A. Belforte, F. Calderazzo, U. Englert, J. Straehle, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3778–3781.
- [113] C. Redshaw, S. Jana, C. Shang, M. R. J. Elsegood, X. Lu, Z. X. Guo, *Organometallics* **2010**, *29*, 6129–6132.
- [114] P. Buchwalter, J. Rosé, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28–126.
- [115] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 2093–2126.
- [116] O. Kahn, in *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, **1995**, pp. 179–259.
- [117] H. Lu, D. S. Wright, S. D. Pike, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 854–871.
- [118] S.-T. Zheng, T. Wu, C. Chou, A. Fuhr, P. Feng, X. Bu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4517–4520.
- [119] R. Wu, X. Qian, K. Zhou, J. Wei, J. Lou, P. M. Ajayan, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6297–6303.
- [120] F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4042–4045.
- [121] M. R. Hill, P. Jensen, J. J. Russell, R. N. Lamb, *Dalton Trans.* **2008**, 2751.
- [122] M. R. Hill, J. J. Russell, R. N. Lamb, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2461–2467.
- [123] D. Domide, O. Walter, S. Behrens, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 860–867.
- [124] P. F. Haywood, M. R. Hill, N. K. Roberts, D. C. Craig, J. J. Russell, R. N. Lamb, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2024–2032.
- [125] D. Domide, O. Hübner, S. Behrens, O. Walter, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1387–1394.
- [126] S.-W. Kim, H.-W. Lee, P. Muralidharan, D.-H. Seo, W.-S. Yoon, D. K. Kim, K. Kang, *Nano Res.* **2011**, *4*, 505–510.
- [127] *Rozprawa doktorska* **2013**.
- [128] J. Fonseca, T. Gong, L. Jiao, H.-L. Jiang, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 10562–10611.
- [129] D. Britt, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105*, 11623–11627.
- [130] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1858–1859.
- [131] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304–1315.
- [132] W. Fan, Y. Cheng, L. Zheng, Q. Cao, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2766–2779.
- [133] L. Feng, K.-Y. Wang, J. Powell, H.-C. Zhou, *Matter* **2019**, *1*, 801–824.
- [134] A. Ghazy, M. Safdar, M. Lastusaari, M. Karppinen, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 241–244.
- [135] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523–527.
- [136] J. L. Woodliffe, R. S. Ferrari, I. Ahmed, A. Laybourn, *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *428*, 213578.

- [137] D. Prochowicz, J. Nawrocki, M. Terlecki, W. Marynowski, J. Lewiński, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 13437–13442.
- [138] T. D. Bennett, A. K. Cheetham, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1555–1562.
- [139] T. D. Bennett, P. Simoncic, S. A. Moggach, F. Gozzo, P. Macchi, D. A. Keen, J.-C. Tan, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7983.
- [140] T. D. Bennett, P. J. Saines, D. A. Keen, J.-C. Tan, A. K. Cheetham, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7049–7055.
- [141] A. J. Matzger, K. Suresh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, DOI 10.1002/anie.201907652.
- [142] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- [143] H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li, H.-C. Zhou, *Materials Today* **2018**, *21*, 108–121.
- [144] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, *Nature Mater* **2010**, *9*, 172–178.
- [145] C. Orellana-Tavra, E. F. Baxter, T. Tian, T. D. Bennett, N. K. H. Slater, A. K. Cheetham, D. Fairen-Jimenez, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13878–13881.
- [146] W. Yuan, A. L. Garay, A. Pichon, R. Clowes, C. D. Wood, A. I. Cooper, S. L. James, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 4063.
- [147] T. Stolar, L. Batzdorf, S. Lukin, D. Žilić, C. Motillo, T. Friščić, F. Emmerling, I. Halasz, K. Užarević, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6599–6608.
- [148] A. Andrade, S. F. Namora, R. G. Woisky, G. Wiesel, R. Najjar, J. A. A. Sertié, D. de Oliveira Silva, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2000**, *81*, 23–27.
- [149] F. P. W. Agterberg, H. A. J. Provó Kluit, W. L. Driessen, H. Oevering, W. Buijs, M. T. Lakin, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4321–4328.
- [150] J. Nawrocki, D. Prochowicz, A. Wiśniewski, I. Justyniak, P. Goś, J. Lewiński, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 796–800.
- [151] K. K. Sun, L. Li, Y. Q. He, L. Fan, Y. Q. Wu, L. Liu, *J. nanosci nanotechnol* **2016**, *16*, 242–245.
- [152] N. Motakef-Kazemi, S. A. Shojaosadati, A. Morsali, *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *186*, 73–79.
- [153] G. He, W. Hu, C. M. Li, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2015**, *135*, 613–618.
- [154] K. S. Gavrilenko, S. V. Punin, O. Cador, S. Golhen, L. Ouahab, V. V. Pavlishchuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12246–12253.
- [155] A. A. Sapiyanik, E. N. Zorina-Tikhonova, M. A. Kiskin, D. G. Samsonenko, K. A. Kovalenko, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko, D. N. Dybtsev, A. J. Blake, S. P. Argent, M. Schröder, V. P. Fedin, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1599–1608.
- [156] M. Hamid, A. A. Tahir, M. Mazhar, K. C. Molloy, G. Kociok-Köhn, *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, *11*, 1159–1161.
- [157] D. M. Low, E. K. Brechin, M. Helliwell, T. Mallah, E. Rivière, E. J. L. McInnes, *Chem. Commun.* **2003**, 2330–2331.
- [158] P. Jaitner, C. Rieker, K. Wurst, *Chem. Commun.* **1997**, 1245–1246.
- [159] K. Dimitrou, J.-S. Sun, K. Folting, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4160–4166.
- [160] D. L. Reger, A. Debreczeni, A. E. Pascui, M. D. Smith, *Polyhedron* **2013**, *52*, 1317–1322.
- [161] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [162] H. Lueken, C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf, *Magnetochemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1999**.

- [163] P. Jaitner, J. Veciana, C. Sporer, H. Kopacka, K. Wurst, D. Ruiz-Molina, *Organometallics* **2001**, *20*, 568–571.
- [164] M. D. Godbole, O. Roubeau, A. M. Mills, H. Kooijman, A. L. Spek, E. Bouwman, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6713–6722.
- [165] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *34*, 2716–2718.
- [166] A. Kornowicz, S. Komorski, Z. Wróbel, I. Justyniak, N. Nedelko, A. Ślawska-Waniewska, R. Balawender, J. Lewiński, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3048–3051.
- [167] E. Reisner, J. Telser, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10754–10770.
- [168] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, Eds. , *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Chapter 3, Springer-Verlag, New York, **2005**.
- [169] L. J. Murray, M. Dinca, J. Yano, S. Chavan, S. Bordiga, C. M. Brown, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7856–7857.
- [170] J. Nawrocki, D. Prochowicz, I. Justyniak, J. van Leusen, A. Kornowicz, P. Kögerler, J. Lewiński, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 12828–12831.



B.561/23

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.561/23**



**10000000110621**