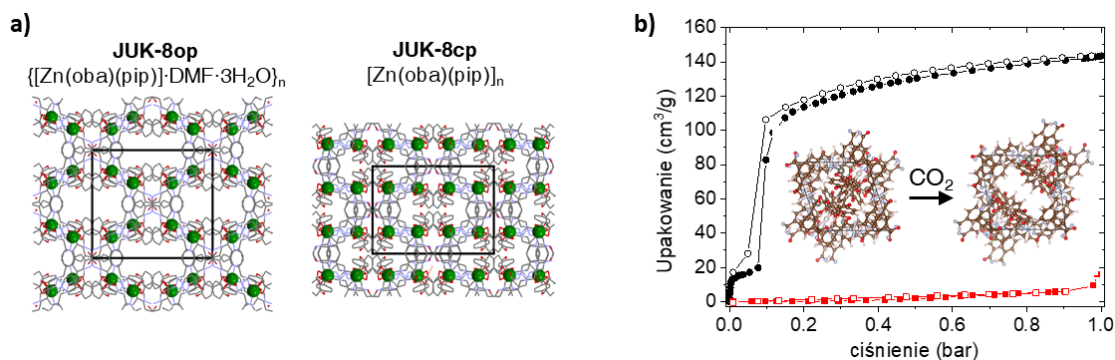


Responsywna sieć metalo-organiczna: potencjalne zastosowania i chemiczna kontrola dynamiki strukturalnej

Sieci metalo-organiczne (Metal-Organic Frameworks, w skrócie MOFs) to polimery koordynacyjne, które są zbudowane z organicznych łączników i posiadają potencjalnie wolne przestrzenie¹. Pierwsze doniesienia o porowatych materiałach MOF sięgają 1997 i 1998 roku^{2,3}, a ich spektakularny rozwój rozpoczął się po otrzymaniu sieci MOF-5⁴, której powierzchnia właściwa znacznie przewyższyła powierzchnię właściwą ówczesnych materiałów porowatych: mezoporowatych krzemionek, zeolitów oraz węgla aktywnych.

Kolejnym osiągnięciem chemii koordynacyjnej było otrzymanie materiałów MOF, które pod wpływem zewnętrznego bodźca, na przykład adsorpcji, zmieniają swoją strukturę⁵. Należy zwrócić uwagę, że wśród ponad 20000 sieci MOF mniej niż 300 wykazuje tego typu właściwości. Natomiast ma to fundamentalne implikacje dla chemii fizycznej. Klasyczne modele adsorpcji zakładają niezmienną strukturą adsorbentu podczas procesu adsorpcji; tym samym nie powinny być stosowane do materiałów dynamicznych.

Wystąpienie będzie dotyczyło chemii sieci metalo-organicznych ze szczególnym akcentem na materiały wykazujące dynamikę strukturalną. Jako reprezentatywny przykład wybrany został materiał **JUK-8**; ośmiokrotnie interpenetrowany polimer koordynacyjny, który w swojej strukturze posiada potencjalnie wolne przestrzenie⁶. Proces usuwania rozpuszczalnika, poprzez aktywację termiczną, powoduje znaczące zmiany strukturalne związane z zanikiem tych przestrzeni i transformacją do struktury nieporowatej (**Rysunek 1**). Selektywna fizysoadsorpcja cząsteczek CO₂ odwraca ten proces, a zależność upakowania CO₂ od ciśnienia gazu nie może być opisany za pomocą żadnej ze znanych z izoterm IUPAC. W celu zrozumienia tych nietypowych właściwości posłużono się zaawansowanymi technikami eksperymentalnymi (*in situ* IR, PXRD i ¹³CO₂ NMR) oraz teoretycznymi (DFT, GCMC), co pozwoliło na wyznaczenie mechanizmu transformacji strukturalnej pod wpływem adsorpcji z atomową precyzją^{6,7}. Dodatkowo, poprzez wprowadzenie atomów halogenów do otrzymanej platformy osiągnięto chemiczną kontrolę właściwości badanego układu.



Rysunek 1 Zmiany strukturalne obserwowane podczas a) usunięcia cząsteczek rozpuszczalnika i b) selektywnej adsorpcji CO₂ (195 K; czarny) względem N₂ (77 K; czerwony).

Bibliografia:

- 1 R. Batten, et al., *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715.
- 2 M. Kondo, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 1725–1727.
- 3 H. Li, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8571–8572.
- 4 H. Li, et al., *Nature*, 1999, **402**, 276–279.
- 5 K. Barthelet, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 281–284.
- 6 K. Roztocki, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 4491–4497.
- 7 K. Roztocki, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 24, 28503–28513.