

OD MOFÓW „W PIGUŁCE” DO PIGUŁEK W MOFIE - PRZEWODNIK TEORETYCZNO-PRAKTYCZNY

METAL-ORGANIC FRAMEWORKS IN A NUTSHELL— THEORETICAL AND PRACTICAL GUIDE

**Marzena Pander^{1,2,*}, Natalia Skalecka¹, Julia Prus¹,
Oliwia Stani¹, Wojciech Bury^{1,*}**

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14,
50-383 Wrocław*

²*Department of Chemistry and Nanoscience, Ewha Womans University,
Seoul 03760, Republic of Korea*

**e-mail: marzena.pander@ewha.ac.kr, wojciech.bury@uwr.edu.pl*

***Praca dedykowana jest Pani Profesor Annie Trzeciak
z okazji 70-tych urodzin***

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Materiały porowate a sieci MOF

1.1. Sposoby klasyfikacji materiałów porowatych i podstawowe definicje

2. Czym zajmuje się chemia retikularna?

2.1. Budowa i nazewnictwo materiałów MOF

2.2. Budowa sieci MOF w ujęciu topologicznym

2.3. Od solwatów do elastycznych sieci MOF - generacje porowatych polimerów koordynacyjnych

3. Cyrkonowe sieci metaliczno-organiczne

3.1. Synteza modulowana a wiązalność węzłów cyrkonowych

3.1.1. Sieci MOF z 12-wiązalnymi węzłami cyrkonowymi

3.1.2. Sieci MOF z 8-wiązalnymi węzłami cyrkonowymi

3.1.3. Sieci MOF z 6-wiązalnymi węzłami cyrkonowymi

3.1.4. Sieci MOF z 4-wiązalnymi węzłami cyrkonowymi

3.2. Strategie funkcjonalizacji cyrkonowych sieci MOF

3.2.1. Przyłączenie ligandów niestrukturalnych i wymiana łączników

3.2.2. Post-syntetyczne modyfikacje węzłów w sieciach Zr-MOF

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr Marzena Pander w 2018 roku ukończyła studia magisterskie realizowane na Uniwersytecie Wrocławskim i Uniwersytecie w Sassari (*summa cum laude*). W 2023 roku uzyskała stopień doktora w dyscyplinie nauki chemiczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, a pracę badawczą dotyczącą post-syntetycznych modyfikacji materiałów Zr-MOF realizowała pod opieką prof. Wojciecha Burego. W tym samym roku rozpoczęła też staż podoktorski w zespole badawczym prof. Hoi Ri Moon w Korei Południowej, gdzie zajmuje się projektowaniem hierarchicznych i responsywnych materiałów porowatych opartych na sieciach MOF. Osiągnięcia naukowe dr Pander były wielokrotnie nagradzane, m.in. poprzez przyznanie stypendium Start dla wybitnych młodych naukowców ufundowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (FNP).



<https://orcid.org/0000-0003-1681-1353>

Natalia Skalecka jest uczennicą ostatniej klasy Liceum Ogólnokształcącego nr XIII we Wrocławiu. Jest finalistką i laureatką licznych konkursów i olimpiad, w tym Ogólnopolskiej Olimpiady Chemicznej, oraz stypendystką Krajowego Funduszu na rzecz Dzieci. Od kwietnia 2023 roku realizuje staż w zespole prof. W. Burego, gdzie bierze udział w badaniach dotyczących cyrkonowych sieci MOF, które zawierają motyw porfiryny.

Julia Prus jest absolwentką Liceum Ogólnokształcącego im. św. Jadwigi Królowej w Kielcach. Od 2022 roku realizuje studia licencjackie na kierunku Chemia Medyczna na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. W 2023 roku dołączyła do zespołu prof. W. Burego, gdzie bada żelowe i monolityczne materiały MOF.

Oliwia Stani w 2022 roku ukończyła studia licencjackie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego na kierunku Chemia Medyczna. Obecnie jest na II roku studiów magisterskich na tym samym wydziale, gdzie pod opieką prof. W. Burego realizuje pracę dyplomową dotyczącą cyrkonowych sieci metaliczno-organicznych typu rdzeń-powłoka. Jej praca licencjacka dotycząca hydrofobowych sieci MOF została nagrodzona w I edycji Konkursu 3W: woda, wodór, węgiel.

Dr hab. inż. Wojciech Bury, prof. UWr ukończył studia magisterskie w 2004 roku na kierunku technologia chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Na WCh PW podjął studia doktoranckie w grupie prof. dr. hab. Janusza Lewińskiego i pod jego kierunkiem w 2008 roku obronił rozprawę doktorską. W 2009 roku rozpoczął pracę na PW jako adiunkt, a w latach 2011-2014 przebywał na stażu naukowym w Northwestern University w zespole prof. Josepha T. Huppa, gdzie rozpoczął swoją przygodę naukową z sieciami MOF. Od 2016 roku realizuje się naukowo i dydaktycznie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Za swoje największe osiągnięcie naukowe uważa opracowanie syntezy materiału NU-1000.



<https://orcid.org/0000-0002-8207-1384>

ABSTRACT

The design, synthesis, and characterization of novel materials with unique properties represent an important field of modern chemistry. Metal-Organic Frameworks (MOFs) [1], a class of porous coordination polymers, exemplify such innovative materials. Despite their initial discovery less than 30 years ago, the field of MOFs has expanded rapidly, and is represented now by over 100 000 different structures [2]. The precise design of organic and inorganic building blocks (metal nodes and organic linkers), which can be regarded as chemical Lego[®] bricks, enables the realization of an almost limitless array of structural architectures, limited only by the imagination of a chemist. This versatility offers the potential to create advanced materials with tailored properties for specific applications, which include sorption and separation processes [3], heterogeneous catalysis [4], drug delivery [5], sensing [6] or energy storage [7].

The aim of this tutorial review is to explore and highlight key aspects of modern porous materials, with a particular focus on MOFs. Basic definitions and classification of this class of materials are provided, alongside an overview of its dynamic development in recent years. The structural composition of these materials is discussed in relation to the principles of reticular chemistry, including nomenclature and topological representations. The increasing complexity within this field and the evolution of MOFs is addressed through the introduction of their generations. The main part of this paper focuses on Zr-based MOFs, a distinctive group known for their unique stability and structural versatility, as well as the ability to endure various post-synthetic modifications. The broad spectrum of their applications, from controlled drug delivery to highly efficient heterogeneous catalysis, is presented to showcase the main achievements in this area.

This review aims to highlight how advancements in MOF research are paving the way for new developments in material science, encouraging readers for further in-depth exploration of this compelling area of modern chemistry.

Keywords: porous materials, metal-organic frameworks, coordination chemistry, sorption, post-synthetic modification

Słowa kluczowe: materiały porowate, sieci metaliczno-organiczne, chemia koordynacyjna, sorpcja, modyfikacje post-syntetyczne

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AA	– kwas octowy
ACPA	– kwas 4,4'-azobis(4-cyjanowalerianowy)
AIM	– metoda osadzania warstw atomowych prowadzona na materiałach MOF (ang. <i>atomic layer deposition in MOF</i>)
ALD	– technika osadzania warstw atomowych (ang. <i>atomic layer deposition</i>)
AlMe ₃	– trimetyloglin
BA	– kwas benzoesowy
BET	– Brunauer-Emmett-Teller
BiPy	– 4,4'-bipirydyna
COF	– porowate sieci kowalencyjne (ang. <i>covalent organic framework</i>)
CSD	– strukturalna baza danych Cambridge (ang. <i>Cambridge Structural Database</i>)
dabco	– 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan
DIFP	– diizopropylodifluorofosforan
DMAM	– metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu
DMF	– <i>N,N</i> -dimetyloformamid
DMNP	– dimetylofosforan 4-nitrofenylu
H ₂ AZDC	– kwas azobenzeno-4,4'-dikarboksylowy
H ₂ BDC	– kwas benzeno-1,4-dikarboksylowy (kwas tereftalowy)
H ₂ BDP	– 1,4-bis(1 <i>H</i> -pirazol-4-ilo)benzen
H ₂ BPDC	– kwas bifenylo-4,4'-dikarboksylowy
H ₃ BTC	– kwas benzeno-1,3,5-trikarboksylowy
H ₂ BTP	– 1,3,5-tri(1 <i>H</i> -pirazol-4-ilo)benzen
H ₄ TBAPy	– kwas 1,3,6,8-tetrakis(<i>p</i> -benzoesowy)pirenu
H ₄ TCP	– tetrakis(4-karboksyfenyl)porfiryne
H ₃ TMTB	– kwas 4,4',4''-(2,4,6-trimetylobenzeno-1,3,5-triyl)tribenzoesowy
H ₂ TPDC	– kwas <i>p</i> -terfenylo-4,4''-dikarboksylowy
H ₂ TPDC-Me	– kwas 2',5'-dimetylo-[1,1':4,1''-terfenylo]-4,4''-dikarboksylowy
H ₄ TPTC	– kwas [1,1':4,1''-terfenylo]-3,3'',5,5''- tetrakarboksylowy
H ₂ TZDC	– kwas 4,4'-(1,2,4,5-tetrazyno-3,6-diyl)dibenzoesowy
HKUST	– Hong Kong University of Science and Technology
HOF	– sieć organiczna oparta na wiązaniach wodorowych (ang. <i>hydrogen-bonded organic framework</i>)
HSAB	– teoria twardych i miękkich kwasów i zasad
IEDDA	– reakcja Dielsa-Aldera o odwróconym zapotrzebowaniu elektronowym
IUPAC	– Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
JUK	– Jagiellonian University in Kraków
lp	– duże pory (ang. <i>large pores</i>)
2-Melm	– 2-metyloimidazol
MIL	– Matériaux de l' Institut Lavoisier
MMA	– metakrylan metylu
MOF	– sieć metaliczno-organiczna (ang. <i>metal-organic framework</i>)
MOP	– klatka metaliczno-organiczna (ang. <i>metal-organic polyhedron</i>)
np	– małe pory (ang. <i>narrow pores</i>)
NPM	– niekowalencyjny materiał porowaty (ang. <i>noncovalent porous material</i>)
NU	– Northwestern University
OMIM	– mikroporowate cząsteczki organiczne (ang. <i>organic molecules of intrinsic microporosity</i>)
P4CA	– kwas 4-pirydynokarboksylowy

PCN	– koordynacyjna sieć porowata (ang. <i>porous coordination network</i>)
PCP	– porowaty polimer koordynacyjny (ang. <i>porous coordination polymer</i>)
PIM	– mikroporowaty polimer organiczny (ang. <i>polymer of intrinsic microporosity</i>)
POC	– porowata klatka organiczna (ang. <i>porous organic cage</i>)
PSM	– modyfikacja post-syntetyczna (ang. <i>post-synthetic modification</i>)
RSCR	– strukturalna baza znanych topologii (ang. <i>Reticular Chemistry Structure Resource</i>)
SALE	– wymiana łącznika organicznego w obecności rozpuszczalnika (ang. <i>solvent-assisted linker exchange</i>)
SALI	– inkorporacja liganda w obecności rozpuszczalnika (ang. <i>solvent-assisted ligand incorporation</i>)
SAMI	– insercja metalu w obecności rozpuszczalnika (ang. <i>solvent-assisted metal insertion</i>)
SBU	– drugorzędowa jednostka budulcowa (ang. <i>secondary building unit</i>)
TFA	– kwas trifluorooctowy
THF	– tetrahydrofuran
UAM	– Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
UiO	– Uniwersytet i Oslo
UWr	– Uniwersytet Wrocławski
ZnEt ₂	– dietylocynk
Zr-MOF	– cyrkonowa sieć metaliczno-organiczna

WPROWADZENIE

Materiały porowate zawierają wolne przestrzenie w swojej strukturze, które mogą być wypełnione cząsteczkami gości, np. gazów lub innych małych cząsteczek. W przyrodzie obserwuje się bogactwo materiałów o porowatej budowie, na przykład: kości, tkanki roślinne, porowate formacje skalne czy delikatne struktury owoców. Czerpiąc inspirację z natury, chemia eksperymentalna i inżynieria materiałowa podejmują próby odwzorowania tych interesujących form. Warto podkreślić, że węgle aktywne, porowate krzemionki czy zeolity to materiały, które odkryto w przyrodzie, na długo zanim opracowano metody ich syntezy w laboratorium [8].

Obecnie można zaobserwować bardzo dynamiczny rozwój obszarów badawczych, których celem jest otrzymywanie nowych klas materiałów porowatych takich jak: sieci metaliczno-organiczne (ang. *metal-organic framework*, MOF) [9], porowate sieci kowalencyjne (ang. *covalent organic framework*, COF) [10] czy mikroporowate polimery organiczne (ang. *polymer of intrinsic microporosity*, PIM) [11]. **Sieci metaliczno-organiczne** są w czołówce odkryć chemii materiałowej, a ponad 100 tysięcy struktur krystalicznych tego typu, zdeponowanych w strukturalnej bazie danych Cambridge (CSD), dobrze obrazuje potencjał rozwoju tej grupy materiałów [2]. Poprzez odpowiedni dobór elementów budulcowych – molekularnych klocków LEGO®, możliwe jest precyzyjne zaprojektowanie struktury polimeru koordynacyjnego, dzięki czemu można otrzymać sieci MOF o określonej porowatości, rozmieszczeniu centrów sorpcyjnych czy katalitycznych. Szerokie możliwości projektowania tych materiałów oraz ich dalszej funkcjonalizacji pozwalają spełniać wymagania współczesnych zastosowań. Istotnym wyzwaniem, związanym z możliwością szerokiego wykorzystania tych materiałów jest opracowanie skalowalnych metod syntezy, które nie tylko powinny być opłacalne ekonomicznie, ale przede wszystkim przyjazne dla środowiska [12].

Niniejsza praca przeglądowa została oparta na rozprawie doktorskiej dr Marzeny Pander pt. *Post-syntetyczna funkcjonalizacja wybranych sieci metaliczno-organicznych do zastosowań sorpcyjnych oraz katalitycznych w ujęciu eksperymentalnym i obliczeniowym* wykonanej w Zespole Katalizy i Chemii Koordynacyjnej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego i wyróżnionej przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne.

1. MATERIAŁY POROWATE A SIECI MOF

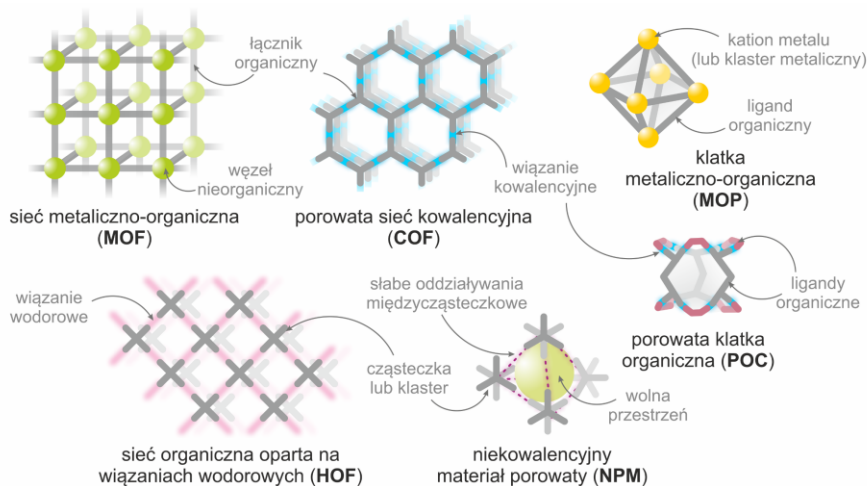
Materiały porowate stanowią liczną grupę materiałów o różnorodnej budowie i unikalnych właściwościach, dzięki czemu znalazły wiele zastosowań. Ich bardzo rozwinięta powierzchnia, selektywna adsorpcja czy obecność centrów aktywnych są wykorzystywane w procesach sorpcji, separacji [3] i w katalizie [4]. Jednak na przestrzeni ostatnich dwóch dekad, ten obszar badawczy nieustannie pokazuje nowe możliwości aplikacyjne, obejmujące na przykład kontrolowane dostarczanie leków [5], wykrywanie substancji [6], czy magazynowanie energii [7].

1.1. SPOSOBY KLASYFIKACJI MATERIAŁÓW POROWATYCH I PODSTAWOWE DEFINICJE

Najprostszy system klasyfikacji materiałów porowatych oparty jest na analizie rozmiaru porów. W takim ujęciu wyróżnia się materiały mikroporowate (o średnicy porów mniejszej od 2 nm), mezoporowate (średnica porów od 2 do 50 nm) oraz makroporowate (średnica porów większa od 50 nm) [13]. Innym sposobem podziału materiałów porowatych jest uwzględnienie składu chemicznego oraz budowy elementów strukturalnych (np. materiały nieorganiczne, organiczne lub nieorganiczno-organiczne) czy sposobie uporządkowania atomów (materiały amorficzne, krystaliczne) [14]. Z kolei, biorąc pod uwagę charakter oddziaływań pomiędzy elementami budulcowymi, wyróżnić można materiały oparte na wiązaniach kowalencyjnych (koordynacyjnych), jonowych, wiązaniach wodorowych czy oddziaływaniach niekowalencyjnych (rys. 1). Takie sposoby klasyfikacji są na tyle ogólne, że mogą być stosowane łącznie, ponieważ tworzą duże zbiory z częściami wspólnymi.

Do klasycznych przykładów syntetycznych materiałów porowatych zalicza się krzemionki [15,16], zeolity [17,18] czy porowate węgle [19]. Materiały te znalazły wiele zastosowań i są inspiracją do dalszych poszukiwań bardziej zaawansowanych układów modułarnych, których strukturę można projektować i modyfikować, dopasowując do pożądanego zadania. W ciągu ostatnich trzech dekad [20] osiągnięcia w dziedzinie chemii materiałowej pozwoliły na otrzymanie między innymi **porowatych polimerów organicznych**, takich jak PIM i COF, oraz porowatych polimerów koordynacyjnych (ang. *porous coordination polymer*, PCP) [21], w tym materiałów MOF. Jednak nie tylko układy polimeryczne mogą wykazywać porowatość, czego dobrym przykładem są struktury klatkowe, które mogą być oparte zarówno na wiązaniach koordynacyjnych, czyli **klatki metaliczno-organiczne** (ang. *metal-organic polyhedra*, MOP) [22], jak i na wiązaniach kowalencyjnych – **porowate klatki organiczne** (ang. *porous organic cages*, POC) [23]. Kooperatywne oddziaływania niekowalencyjne mogą również prowadzić do stabilizowania struktur porowatych, określanymi mianem **niekowalencyjnych materiałów porowatych** (ang. *noncovalent porous materials*, NPM) [24]. Spośród nich bardzo oryginalną grupę stanowią **mikroporowate cząsteczki organiczne** (ang. *organic*

mole cules of intrinsic microporosity, OMIM), w których makroskopowa porowość substancji jest efektem odpowiedniego kształtu pojedynczej cząsteczki [25]. Wybrane przykłady omawianych materiałów, ilustrujące różnice w ich budowie przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie wybranych przykładów materiałów porowatych wraz z opisem ich budowy, obejmujące materiały MOF, COF i HOF (sieć oparta na wiązańach wodorowych), klatki metaliczno-organiczne i organiczne oraz materiał NPM

Figure 1. Schematic illustration of selected examples of porous materials (with the description of their composition) which include MOF, COF, hydrogen-bonded organic framework (HOF), two types of cages – MOP and POC, and noncovalent porous material (NPM)

Otrzymywanie nowych materiałów wymaga bieżącej adaptacji i modyfikacji terminologii przyjętej w środowisku naukowym. W kontekście tematyki poruszanej w niniejszej pracy, szczególnie ważne wydaje się przedstawienie definicji sieci MOF oraz ich miejsca w obszarze polimerów koordynacyjnych. Tego niełatwego zadania podjął się w 2013 roku specjalny zespół roboczy powołany przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) [26]. Jako rezultat przeprowadzonych dyskusji, opublikowane zostały rekomendacje [27], które pozwoliły na precyzyjne zdefiniowanie pojęć: polimer koordynacyjny, sieć koordynacyjna, porowaty polimer koordynacyjny i sieć metaliczno-organiczna. Zaczynając od najbardziej ogólnej definicji - **polimer koordynacyjny** utworzony jest z powtarzających się jednostek budulcowych (powiązanych ze sobą wiązańami koordynacyjnymi) i rozbudowuje się w jednym, dwóch lub trzech wymiarach. W obrębie tej klasy materiałów można wyróżnić **sieci koordynacyjne**, stanowiące układy 2- lub 3-wymiarowe, w których przynajmniej w jednym z kierunków powtarzające się jednostki budulcowe związane są ze sobą wiązańami koordynacyjnymi. W konsekwencji, **sieć metaliczno-organiczna** [28,29] (znana również jako sieć metalo-organiczna [30,31]) to sieć koordynacyjna, która zawiera w swojej budowie ligandy organiczne oraz potencjalnie wykazuje obecność wolnych

przestrzeni (porów). W odróżnieniu zatem od tej definicji, **porowaty polimer koordynacyjny**, jest siecią koordynacyjną, która zawiera pory, jednak nie ma ograniczeń związanych z rodzajem jednostek budulcowych. Można zatem przyjąć, że materiały MOF stanowią podklasę porowatych polimerów koordynacyjnych, jednak często oba te terminy stosowane są zamiennie. Warto również wspomnieć, że na ogół sieci MOF wykazują w swojej budowie wysokie uporządkowanie przestrzenne i dlatego występują w formie krystalicznej. Bardziej szczegółowemu omówieniu budowy tych materiałów poświęcony jest kolejny rozdział tej pracy.

2. CZYM ZAJMUJE SIĘ CHEMIA RETIKULARNA?

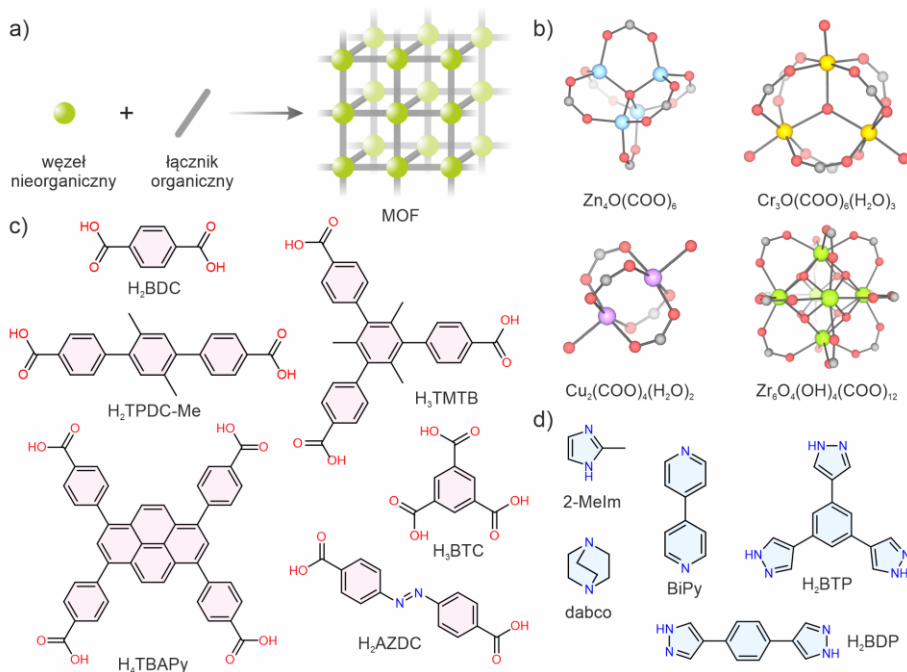
Odpowiednio dobrane prekursory kationów metali oraz ligandy organiczne o zaprojektowanej budowie i geometrii pozwalają przewidzieć możliwą strukturę końcową materiału MOF [32]. Taka możliwość projektowania budowy sieci metaliczno-organiczných stała się podstawą tzw. **chemii retikularnej** (ang. *reticular chemistry*) [33]. Terminu tego po raz pierwszy użył O. M. Yaghi i zdefiniował go jako badania nad łączeniem wybranych podjednostek molekularnych poprzez silne wiązania (koordynacyjne lub kowalencyjne) prowadzące do otrzymania złożonych sieci. Chemia retikularna obejmuje zatem projektowanie i syntezę sieci MOF, jak i materiałów COF, w tym również projektowanie hipotetycznych sieci MOF [34,35].

2.1. BUDOWA I NAZEWNICTWO MATERIAŁÓW MOF

W budowie sieci MOF wyróżnia się **węzły** (jednostki nieorganiczne) i **łączniki** (jednostki organiczne), które połączone są ze sobą wiązaniami koordynacyjnymi (rys. 2a). Węzłami mogą być pojedyncze kationy metali, jak również bardziej złożone fragmenty strukturalne - klastry metaliczne, określane mianem **drugorzędowych jednostek budulcowych** (ang. *secondary building unit*, SBU) [9]. Szczególnie zastosowanie tych drugich pozwoliło w znaczący sposób poprawić stabilność otrzymywanych sieci MOF, pozwalając na otrzymanie materiałów wykazujących trwałą porowatość (nawet po usunięciu cząsteczek rozpuszczalnika, rys. 4b). Klasycznymi przykładami jednostek SBU są przedstawione na rys. 2b struktury wybranych karboksylanów metali przejściowych, które obejmują $Zn_4O(COO)_6$, $Cu_2(COO)_4(H_2O)_2$, $Cr_3O(COO)_6$, $Zr_6O_4(OH)_4(COO)_{12}$. Wymienione jednostki budulcowe stanowią składowe odpowiednio takich materiałów jak MOF-5 [36], HKUST-1 [37], MIL-101 [38] i UiO-66 [39]. Ogromna różnorodność materiałów MOF obejmuje także przykłady struktur, które oparte są na pierwiastkach bloku s, p czy f, które przedstawiają oryginalne motywy koordynacyjne [40].

Łącznikami organicznymi są cząsteczki będące zasadami Lewisa, które posiadają w swojej budowie co najmniej dwie grupy funkcyjne zdolne do koordynowania do wybranych centrów metalicznych [9]. Często związki te charakteryzują się wysoką symetrią i sztywnością wprowadzaną dzięki obecności pierścieni aromatycznych, co poprawia stabilność tworzonej sieci MOF. Z kolei odpowiedni dobór wielkości łączni-

ków pozwala na kontrolę rozmiaru porów w materiale. Dzięki wykorzystaniu metod syntetycznych chemii organicznej możliwe jest wprowadzanie dodatkowych grup funkcyjnych do struktury łączników, co pozwala na modyfikację i dostrojenie właściwości materiału MOF do konkretnych potrzeb. W efekcie możliwe jest precyzyjne projektowanie budowy i właściwości fizykochemicznych sieci MOF do konkretnych zastosowań. Przykłady struktur łączników organicznych przedstawiono na rysunku 2, które obejmują kwasy di-, tri- oraz tetrakarboksylowe (rys. 2c), a także przykłady *N*-donorowych ligandów obejmujących pochodne cyklicznych diamin, imidazolanów czy pirydyny (rys. 2d).



Rysunek 2. a) Schemat budowy materiału MOF. b) Struktury reprezentatywnych węzłów nieorganicznych. c) Struktury wybranych łączników (kwasy karboksylowe); H_2BDC – kwas benzeno-1,4-dikarboksylowy (kwas tereftalowy), $H_2TPDC-Me$ – kwas 2',5'-dimetylo-[1,1':4,1''-terfenyl]-4,4''-dikarboksylowy, H_4TBAPy – kwas 1,3,6,8-tetrakis(*p*-benzoesowy)pirenu, H_3TMTB – kwas 4,4',4''-(2,4,6-trimetylobezneczno-1,3,5-triyl)tribenzoesowy, H_3BTC – kwas benzeno-1,3,5-trikarboksylowy, H_2AZDC – kwas azobenzene-4,4'-dikarboksylowy. d) Przykłady *N*-donorowych łączników organicznych; 2-Melm – 2-metyloimidazo, dabco – 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan, BiPy – 4,4'-bipirydyna, H_2BTP – 1,3,5-tri(*1H*-pirazol-4-ilo)benzen, H_2BDP – 1,4-bis(*1H*-pirazol-4-ilo)benzen

Figure 2. a) Schematic representation of MOF and its building units. b) Structures of representative inorganic nodes. c) Selected structures of organic linkers based on carboxylic acids; H_2BDC – benzoic-1,4-dicarboxylic acid (terephthalic acid), $H_2TPDC-Me$ – 2',5'-dimethyl-[1,1':4,1'']-terphenyl-4,4''-dicarboxylic acid, H_4TBAPy – 1,3,6,8-tetrakis(*p*-benzoic acid)pyrene, H_3TMTB – 4,4',4''-(2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-triyl)tribenzoic acid, H_3BTC – benzeno-1,3,5-tricarboxylic acid, H_2AZDC – azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid. d) Examples of *N*-donor organic linkers; 2-Melm – 2-methylimidazole, dabco – 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, BiPy – 4,4'-bipyridine, H_2BTP – 1,3,5-tri(*1H*-pyrazol-4-yl)benzene, H_2BDP – 1,4-bis(*1H*-pyrazol-4-yl)benzene

Powszechnie przyjętym stało się nazywanie materiałów MOF oryginalnymi akronimami, które utworzone są z liter wskazujących jednostkę naukową, gdzie po raz pierwszy otrzymano dany materiał. Przykłady tego sposobu nazewnictwa obejmują między innymi wspomniane wcześniej materiały HKUST-1 (HKUST = **H**ong **K**ong **U**niversity of **S**cience and **T**echnology), MIL-101 (MIL = **M**atériaux de l'**I**nstitut **L**avoisier), UiO-66 (UiO = **U**niversitetet i **O**slo), ale również JUK-8 (JUK = **J**agiellonian **U**niversity in **K**raków) [41] i UAM-1 (Uniwersytet **A**dama **M**ickiewicza) [42]. Ten system został rozszerzony na inne klasy materiałów porowatych takich jak WUT-1 (**W**arsaw **U**niversity of **T**echnology) [43] czy UW-1 (University of **W**rocław) [44], które są przykładami wcześniej wspomnianych materiałów typu NPM.

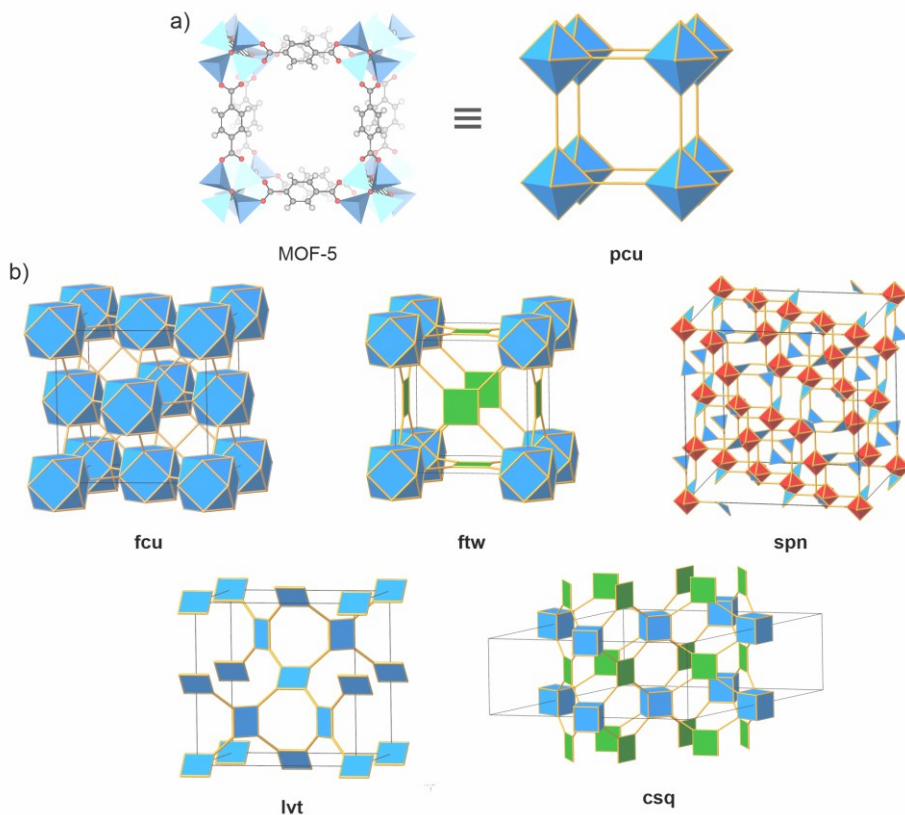
2.2. BUDOWA SIECI MOF W UJĘCIU TOPOLOGICZNYM

Poprawny opis i klasyfikacja materiałów inicjują poszukiwania jednoznacznych analogii strukturalnych, co w przypadku 3-wymiarowych sieci krystalicznych wymaga szczególnej wyobraźni przestrzennej. Budowa przestrzenna sieci krystalicznych polimerów koordynacyjnych może być poddana analizie topologicznej ich **sieci prostych**, utworzonych poprzez połączenie pierwotnych **węzłów sieci** prostymi **łącznikami** (ang. *nodes and links*). Taki sposób analizy opracował w 1954 roku A. Wells [45], a jego koncepcja została dostosowana do bardziej złożonych struktur MOF. Otrzymana w ten sposób uproszczona sieć może być opisana trójliterowym kodem, który zazwyczaj pochodzi od występujących w naturze minerałów o danej topologii, na przykład **dia** (diament, ang. *diamond*) czy **qtz** (kwarc, ang. *quartz*). Ta metodologia została szczegółowo opisana przez M. O’Keeffego [46], a także V. Blatova i D. Proserpio [47], i stanowi obecnie spójny system klasyfikacji strukturalnej sieci MOF [48,49].

Symetria i wiązalność zarówno węzłów, jak i łączników, determinują końcową topologię sieci MOF. Na przykład, materiał MOF-5 reprezentowany jest w topologii **pcu** (sieć regularna prymitywna, ang. *primitive cubic*), którego sieć utworzona jest z 6-wiązalnych węzłów o geometrii oktaedrycznej oraz 2-wiązalnych łączników liniowych (rys. 3a). Ten sam łącznik (anion tereftalanowy) w połączeniu z 12-wiązalnym węzłem cyrkonowym prowadzi do powstania materiału UiO-66, któremu przypisana jest topologia **fcu** (sieć regularna ściennie centrowana, ang. *face-centered cubic*, rys. 3b). Z kolei materiał MOF-808 jest reprezentowany w topologii **spn** (sieć prosta równoległościenna, ang. *simple parallelepiped net*, rys. 3b), a materiał NU-1000 w topologii **csq** (sieć sześciennie-kwadratowa, ang. *cube-and-square*, rys. 3b). Wykorzystanie topologicznego opisu sieci MOF umożliwia uproszczenie modeli przestrzennych tych złożonych struktur oraz ich klasyfikację. Dzięki temu dostarczana jest informacja o geometrii i charakterze porowatości materiałów MOF, co ma również znaczenie w kontekście ich stabilności i właściwości sorpcyjnych [51].

Na podstawie systematycznej analizy struktur sieci MOF została utworzona strukturalna baza znanych topologii - RSCR (ang. *Reticular Chemistry Structure Resource*), która zawiera obecnie ponad 3900 pozycji i jest dostępna pod adresem

<https://rcsr.anu.edu.au/>. Baza RCSR jest aktualizowana, a dostęp do niej pozostaje otwarty. Powstało także wiele narzędzi automatyzujących analizę topologii sieci na podstawie struktury krystalicznej materiału, jak na przykład programy ToposPro [52] lub SYSTRE [53], które są dostępne na zasadzie oprogramowania *freeware*.



Rysunek 3. a) Struktura materiału MOF-5 wraz z uproszczoną reprezentacją jej sieci w topologii **pcu**. b) Wybrane topologie sieci Zr-MOF, które omawiane są w kolejnych rozdziałach.

Rysunek sieci krystalicznej materiału MOF-5 przygotowano na podstawie struktury krystalicznej zdeponowanej w bazie CSD (kod: EDUSIF), przyjęte oznaczenia kolorów dla przedstawionych atomów: Zn (jasnoniebieski), O (czerwony), C (szary), H (biały). Reprezentacje sieci w wybranych topologiach zaczerpnięto z materiałów F. Hoffmanna [50] (za zgodą autora)

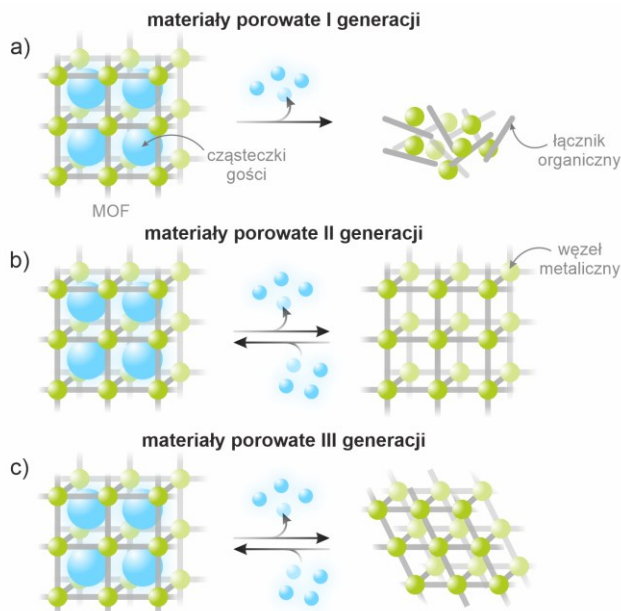
Figure 3. a) Crystal structure of MOF-5 and simplified model of its network in **pcu** topology. b) Selected network topologies of Zr-MOFs discussed in next chapters.

Crystallographic data of MOF-5 was obtained from CSD (code: EDUSIF), color code: Zn (light blue), O (red), C (grey), H (white). The network topologies were reproduced with permission from [50]. Copyright 2024 Frank Hoffmann

2.3. OD SOLWATÓW DO ELASTYCZNYCH SIECI MOF - GENERACJE POROWATYCH POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH

Porowatość w materiałach krystalicznych odnosi się do obecności pustych przestrzeni w strukturze, które są dostępne dla innych cząsteczek. W tym kontekście **porowatość wirtualną** należy rozumieć jako potencjalną wolną przestrzeń, która może być zwolniona po usunięciu cząsteczek gości obecnych w sieci. Należy zwrócić uwagę, że sam proces desolwatacji może spowodować destabilizację sieci krystalicznej i jej degradację. **Porowatość konwencjonalna** wyznaczana jest eksperymentalnie, po usunięciu cząsteczek gości. W tym procesie struktura sieci krystalicznej może w różnym stopniu zostać zaburzona, co zostało szerzej omówione poniżej [54].

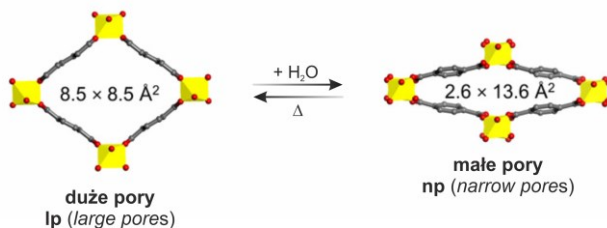
S. Kitagawa zaproponował podział porowatych polimerów koordynacyjnych na **trzy generacje** [55], co schematycznie zobrazowano na rysunku 4. Ta klasyfikacja determinowana jest obserwowaną stabilnością sieci oraz możliwością zachodzenia przemian fazowych, w odpowiedzi na proces desolwatacji. **Materiały pierwszej generacji** ulegają nieodwracalnym zmianom strukturalnym, które prowadzą do ich amorfizacji i utraty porowatości, gdy **cząsteczki-goście** zostaną usunięte z systemu porów (rys. 4a). Tę grupę można rozpatrywać jako solwaty, w których cząsteczki gości (najczęściej rozpuszczalnika) stanowią strukturalny element kryształu. **Materiały drugiej generacji**, dzięki stabilnej sieci krystalicznej, po usunięciu cząsteczek gości zachowują porowaty charakter (rys. 4b). W tym przypadku cząsteczki rozpuszczalnika nie stanowią strukturalnego elementu sieci. Materiały te mogą być poddawane wielokrotnym procesom adsorpcji i desorpcji bez obserwowalnych zmian strukturalnych. Dzięki sztywnej i regularnej strukturze materiały drugiej generacji znajdują zastosowanie jako sita molekularne, które pozwalają na separację mieszanin adsorbatów pod względem ich kształtu i wielkości [56]. **Materiały trzeciej generacji** wykazują elastyczność sieci, przez co ulegają transformacjom strukturalnym (rys. 4c) w odpowiedzi na różnego rodzaju bodźce zewnętrzne, na przykład na zmianę temperatury, ciśnienia czy rodzaju cząsteczek gości [57]. Obserwowana w ten sposób **responsywność** sieci MOF może być wykorzystana m. in. w procesach separacyjnych, katalizie heterogenicznej czy biomedycynie, ale również w projektowaniu różnego rodzaju czujników i sensorów [58].



Rysunek 4. Trzy generacje materiałów MOF wg klasyfikacji S. Kitagawy

Figure 4. Three generations of MOFs according to the classification of S. Kitagawa

Pionierskim przykładem odwracalnej przemiany strukturalnej sieci jest materiał MIL-53, czyli tereftalan chromu(III) [59]. Struktura tego materiału może ulegać „przełączeniu” pomiędzy dwoma stanami różniącymi się wielkością porów **lp** (duże pory, ang. *large pores*) i **np** (małe pory, ang. *narrow pores*) w odpowiedzi na zmianę temperatury i solwatację sieci (rys. 5). Zjawisko to zostało opisane jako „efekt oddychania”, który stanowił inspirację do dalszych poszukiwań materiałów tego typu i spowodował ogromne zainteresowanie badaniami dynamiki w sieciach MOF [60,61].



Rysunek 5. Schematyczne przedstawienie „efektu oddychania” materiału MIL-53(Cr) [62]

Figure 5. Schematic representation of the „breathing effect” of the MIL-53(Cr) [62]

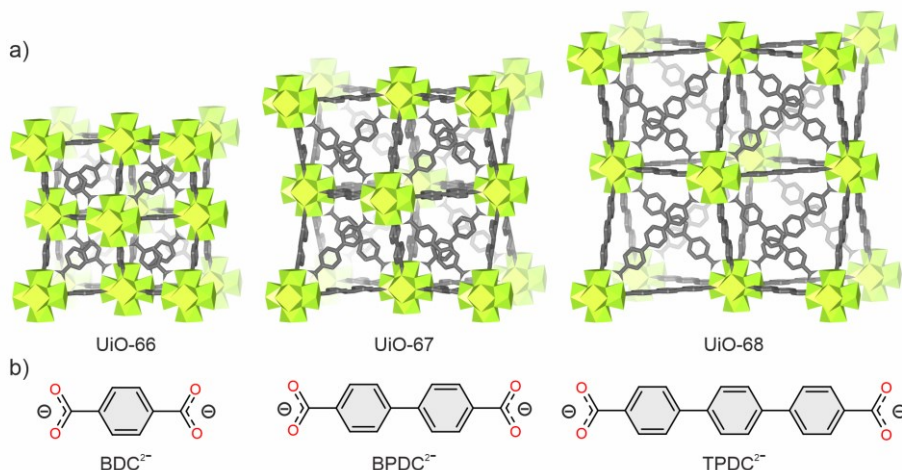
Obecnie wiodące badania elastycznych sieci MOF prowadzi zespół S. Kaskela z Uniwersytetu Technicznego w Dreźnie, które obejmują takie materiały jak DUT-8 [63], gdzie zaobserwowano odwracalne przemiany strukturalne, DUT-49 [64,65] wykazujący ujemną adsorpcję metanu, czy DUT-163 [66], w którym zaobserwowano efekt koopera-

tywnego oddychania inicjowanego światłem. Badania nad dynamiką materiałów MOF w obecności różnych cząsteczek gości prowadzi również zespół D. Matogi z Uniwersytetu Jagiellońskiego, w którym otrzymano elastyczne materiały takie jak JUK-8 [41] czy JUK-20 [67]. W przypadku cyrkonowych sieci MOF efekt oddychania zaobserwowano już w 2015 roku dla sieci NU-1105 [68] przez P. Derię i współpracowników.

3. CYRKONOWE SIECI METALICZNO-ORGANICZNE

Jednym z głównych czynników decydujących o stabilności sieci MOF jest siła wiązania pomiędzy kationem metalu a łącznikiem organicznym [69]. Łączniki karboksylanowe, które w myśl teorii twardych i miękkich kwasów i zasad (HSAB) są twardymi zasadami, tworzą trwałe połączenia z kationami takimi jak Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} (twarde kwasy) [70]. W tej grupie ogromnym zainteresowaniem cieszą się cyrkonowe sieci MOF (Zr-MOF), ze względu na ich szczególną stabilność chemiczną i termiczną oraz możliwość post-syntetycznej funkcjonalizacji [71].

W 2008 roku K. P. Lillerud wraz ze współpracownikami przedstawił serię cyrkonowych sieci UiO-6x ($x = 6, 7, 8$, rys. 6) [39]. Te pionierskie badania stały się impulsem do projektowania i syntezy innych sieci Zr-MOF. Materiały serii UiO-6x oparte są na węzłach oksocyrkonowych $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$, zawierających kationy Zr^{4+} oraz mostkujące aniony $\mu_3\text{-O}^{2-}$ i $\mu_3\text{-OH}^-$. Taka jednostka strukturalna może być połączona z 12 grupami karboksylanowymi ($\mu_2\text{-COO}^-$). Sieci UiO-6x charakteryzują się wysoką porowatością i dużą trwałością struktury, ulegając rozkładowi termicznemu dopiero w temperaturze powyżej 540 °C [72].



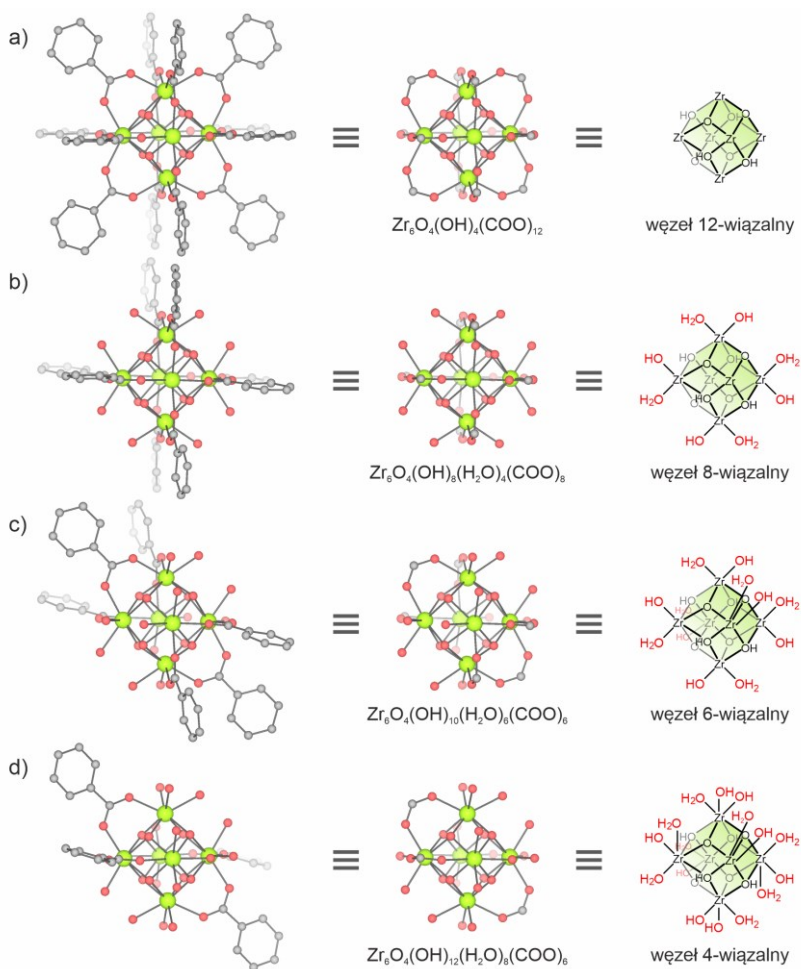
Rysunek 6. a) Budowa sieci krystalicznych i b) łączników organicznych materiałów UiO-66, UiO-67 i UiO-68, przyjęte oznaczenia kolorów dla przedstawionych atomów: Zr (zielony), O (czerwony), C (szary), (atomy H pominięto dla przejrzystości rysunku). Rysunek został przygotowany na podstawie struktur krystalicznych zdeponowanych w bazie CSD (kody: RUBTAK, WIZMAV i UVAHIK, odpowiednio dla UiO-66, UiO-67 i UiO-68)

Figure 6. a) Crystal structures and b) organic linkers of UiO-66, UiO-67 and UiO-68; color code: Zr (green), O (red), C (grey), and H omitted for clarity. Crystallographic data were obtained from CSD, codes of UiO-66, UiO-67 and UiO-68 were RUBTAK, WIZMAV and UHAVIK, respectively.

3.1. SYNTEZA MODULOWANA A WIĄZALNOŚĆ WĘZŁÓW CYRKONOWYCH

Procesowi krystalizacji sieci MOF sprzyja odwracalność reakcji przyłączania łączników do centrów metalicznych, dzięki czemu możliwa jest reorganizacja jednostek budulcowych syntezowanej struktury. Otrzymywany jest w ten sposób bardziej stabilny termodynamiczny produkt reakcji, zamiast często amorficznego produktu kinetycznego [73,74]. Ze względu na wspomnianą wcześniej wysoką stabilność wiązania Zr-O, synteza krystalicznych sieci Zr-MOF nie zachodzi w podobnych warunkach, jak przykładowo dla materiałów opartych na miedzi czy cynku. W celu spowolnienia procesu krystalizacji sieci Zr-MOF, w ich syntezie stosuje się na ogół **modulatory**, czyli kwasy monokarboksylowe, które dodawane są w dużym nadmiarze molowym w stosunku do pozostałych reagentów. Często stosowanymi modulatorami są kwas benzoesowy (BA) [75] i jego pochodne [76,77], kwas mrówkowy (FA) [78], kwas octowy (AA) [79], kwas trifluorooctowy (TFA) [80], ale również pochodne aminokwasów [81] i wiele innych [82]. Odpowiedni dobór modulatora pozwala nie tylko uzyskać materiał o poprawionej krystaliczności, ale również umożliwia kontrolę wielkości i morfologii powstających krystalitów, co stanowi ważny element optymalizacji procesu syntezy sieci Zr-MOF.

Wykorzystanie modulatorów w syntezie Zr-MOF pozwala także uzyskać materiały, w których węzły oksocykonowe są połączone z mniejszą niż 12 liczbą grup karboksylanowych pochodzących od łącznika. W związku z tym wprowadzono termin **wiązalności węzłów** (rys. 7), który określa liczbę grup karboksylanowych pochodzących od łącznika i skoordynowanych do węzła oksocykonowego. Stąd też w przypadku sieci UiO-6x (rys. 6) mówi się o 12-wiązalnych węzłach oksocykonowych, natomiast w materiale NU-1000 (rys. 9) - o węzłach 8-wiązalnych, ponieważ skoordynowane są przez 8 grup karboksylanowych łącznika TBAPy⁴⁺. Wolne miejsca koordynacyjne węzłów o niższej wiązalności zajmowane są przez **ligandy niestrukturalne**, którymi mogą być cząsteczki modulatora stosowane podczas syntezy materiału MOF lub grupy hydroksylowe czy cząsteczki wody [83,84].

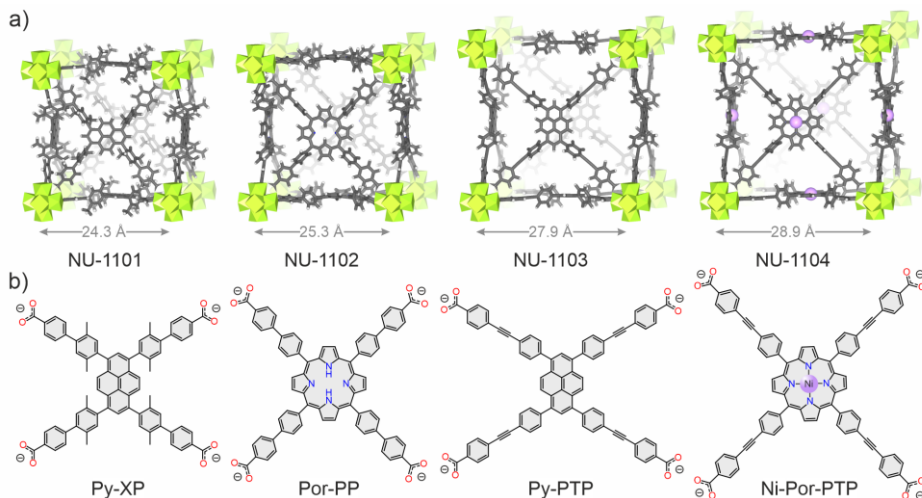


Rysunek 7. Budowa węzłów cyrkonowych o różnej wiązalności: a) węzeł 12-wiązalny, b) węzeł 8-wiązalny, c) węzeł 6-wiązalny, d) węzeł 4-wiązalny; przyjęte oznaczenia kolorów dla przedstawionych atomów: Zr (zielony), O (czerwony), C (szary)

Figure 7. Structures of Zr-nodes with different connectivity: a) 12-connected node, b) 8-connected node, c) 6-connected node and d) 4-connected node; color code: Zr (green), O (red), C (grey)

3.1.1. Sieci MOF z 12-wiązalnymi węzłami cyrkonowymi

Sieci MOF oparte na węzłach cyrkonowych, które skoordynowane są przez 12 grup karboksylanowych, stanowią liczną podgrupę materiałów Zr-MOF. W zależności od symetrii i wiązalności łącznika organicznego, struktury tych materiałów mogą być reprezentowane w różnych topologiach, z najbardziej rozpoznawalnymi przykładami topologii **fcu**, w której krystalizują materiały UiO-6x (rys. 6a) oraz topologii **ftw** w przypadku sieci NU-110x (rys. 8a).



Rysunek 8. a) Budowa sieci krystalicznych i b) łączników organicznych materiałów NU-1101, NU-1102, NU-1103 i NU-1104, przyjęte oznaczenia kolorów dla przedstawionych atomów: Zr (zielony), O (czerwony), C (szary), H (biały). Rysunek został przygotowany na podstawie struktur krystalicznych zdeponowanych w bazie CSD (kody: WUHCIN, JOZWIG, WUHCUZ i WUHDAG odpowiednio dla NU-1101, NU-1102, NU-1103 i NU-1104)

Figure 8. a) Crystal structures and b) organic linkers of NU-1101, NU-1102, NU-1103 and NU-1104; color code: Zr (green), O (red), C (grey), H (white). Crystallographic data were obtained from CSD, codes of NU-1101, NU-1102, NU-1103 and NU-1104 were WUHCIN, JOZWIG, WUHCUZ and WUHDAG, respectively

Struktury materiałów UiO-6x ($x = 6, 7, 8$) przedstawione zostały na rysunku 6a, a łącznikiem organicznym w tych materiałach jest liniowy dikarboksylan, którego długość wzrasta począwszy od tereftalanu (BDC^{2-}) w UiO-66, przez bifenylo-4,4'-dikarboksylan (BPDC^{2-}) w UiO-67, aż po *p*-terfenylo-4,4'-dikarboksylan (TPDC^{2-}) w materiale UiO-68 (rys. 6b) [39]. W konsekwencji, wraz ze wzrostem długości łącznika organicznego, wzrasta odległość między sąsiednimi węzłami, co zwiększa również dostępną wolną przestrzeń w materiale. Wykorzystując zasady chemii retikularnej powstało wiele izostrukuralnych sieci MOF, które oparte były na pochodnych wyjściowych łączników organicznych serii UiO-6x [85,86]. Przykładowo, wykorzystanie kwasu 2-aminotereftalowego prowadzi do powstania materiału UiO-66-NH₂, który jest izostrukuralny z siecią UiO-66. Takie podejście syntetyczne pozwala na systematyczne

badania wpływu podstawników w łącznikach organicznych na właściwości sorpcyjne wobec różnych gazów [87]. Ponadto, materiał UiO-66-NH₂ często traktowany jest jako układ modelowy, w którym grupa aminowa może być dalej modyfikowana [88].

Interesującymi przykładami sieci MOF z 12-wiązalnymi węzłami cyrkonowymi są materiały NU-110x (x = 1, 2, 3, 4) otrzymane w zespole J. T. Huppa w 2015 roku [89]. Łączniki wykorzystane w syntezie tych materiałów oparte są na motywie pirenu lub porfiryny o wydłużonych ramionach zakończonych grupami karboksylanowymi (rys. 8b). Takie połączenie węzłów i łączników o wysokiej symetrii i wiązalności prowadzi do powstania izoretikularnych sieci o topologii **ftw** (rys. 8a). Warto zaznaczyć, że seria sieci NU-110x wyróżnia się rekordowymi wartościami powierzchni BET, która dla materiału NU-1103 wynosi aż 5646 m²·g⁻¹ [89]. Co ciekawe, materiały tej serii okazały się być bardzo obiecującymi adsorbentami do magazynowania wodoru [90].

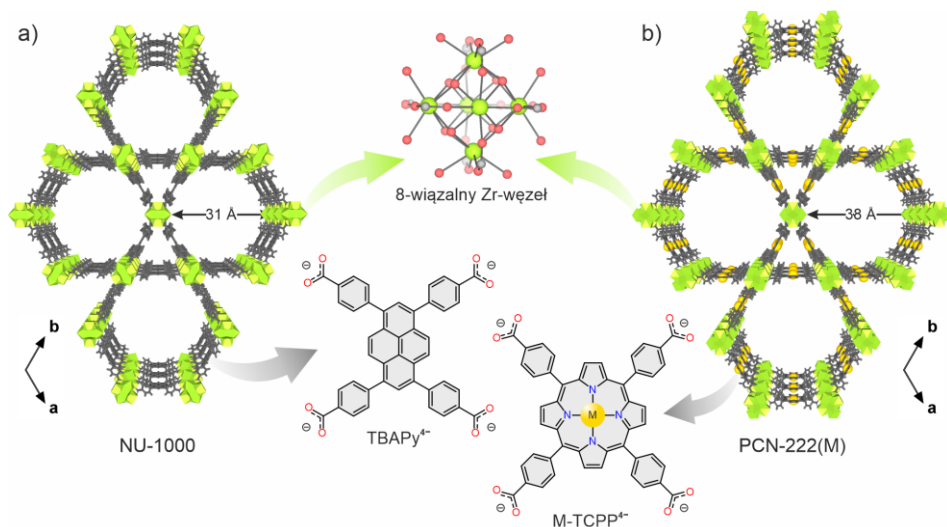
3.1.2. Sieci MOF z 8-wiązalnymi węzłami cyrkonowymi

Materiały Zr-MOF oparte na węzłach o niższej wiązalności (rys. 7b-d) stanowią interesującą grupę materiałów porowatych o intrygujących strukturach, które dodatkowo wykazują predyspozycje do ich dalszych funkcjonalizacji. Pionierskim reprezentantem materiałów Zr-MOF opartych na 8-wiązalnych węzłach oksocyrkonowych jest sieć NU-1000 (rys. 9a) [75]. Materiał ten otrzymano po raz pierwszy w zespole J. T. Huppa w 2013 roku i jest on oparty na anionach 1,3,6,8-tetrakis(*p*-benzoesanowych)pirenu (TBAPy⁴⁻). W trakcie jednego z etapów protokołu syntetycznego tego materiału możliwe jest usunięcie skoordynowanych do kationów Zr⁴⁺ czterech cząsteczek kwasu benzoesowego (modulator), które zastępowane są 4 grupami OH⁻ i 4 cząsteczkami wody. W konsekwencji wzór sumaryczny materiału NU-1000 można zapisać jako Zr₆O₄(μ₃-OH)₄(OH)₄(H₂O)₄(TBAPy)₂. Budowa sieci krystalicznej tego materiału reprezentowana jest topologią **csq** i charakteryzuje się ona hierarchicznym systemem porów, na co składają się mikroporowate trójkątne klatki o średnicy 12 Å oraz mezoporowate heksagonalne kanały o średnicy 31 Å.

Chociaż materiał NU-1000 opublikowany został nieco ponad 10 lat temu, cieszy się on ogromną popularnością wśród badaczy. Połączenie zarówno bardzo dobrej stabilności, jak i dużej porowatości tego polimeru koordynacyjnego, daje duże pole do jego dalszych zastosowań. Obie te właściwości zostały wykorzystane przykładowo w badaniach prowadzonych w grupie O. Farhy, gdzie materiał NU-1000 sprawdzany był jako potencjalny doustny transporter insuliny [91]. Co więcej, materiał ten jest z powodzeniem wykorzystywany jako platforma do post-syntetycznych modyfikacji, a zagadnieniu temu poświęcony został kolejny podrozdział 3.2.

Analogiczną strukturą względem sieci NU-1000 charakteryzuje się materiał PCN-222, w którym funkcję łącznika organicznego pełni tetrakis(4-karboksyfenylo)porfiryna (TCPP⁴⁻, rys. 9b) [92]. W budowie tego materiału zaobserwować jednak można nieco większe pory, co spowodowane jest wymiarami łącznika porfiryнового. Wykorzystanie motywu porfiryny jako łącznika w sieci

PCN-222(M) pozwala na wprowadzenie do sieci MOF dodatkowych centrów metalicznych. Dzięki temu materiał ten może być wykorzystany jako efektywny katalizator heterogeniczny, np. w reakcji syntezy cyklicznych węglanów [93] lub do tworzenia sieci multimetalicznych – prekursorów katalizatorów reakcji dehydrogenacji [94].



Rysunek 9. Reprezentatywne materiały Zr-MOF oparte na 8-wiązalnych węzłach: a) NU-1000 i b) PCN-222(M), gdzie M oznacza kation metalu przejściowego, wraz z wzorami ich łączników organicznych, odpowiedni TBAPy⁴⁺ i M-TCPP⁴⁺; przyjęte oznaczenia kolorów dla przedstawionych atomów: Zr (zielony), O (czerwony), C (szary), H (biały), M (pomarańczowy). Rysunek został przygotowany na podstawie struktur krystalicznych zdeponowanej w bazie CSD (kody: FIFUX i BEDYEQ odpowiednio dla NU-1000 i PCN-222(M))

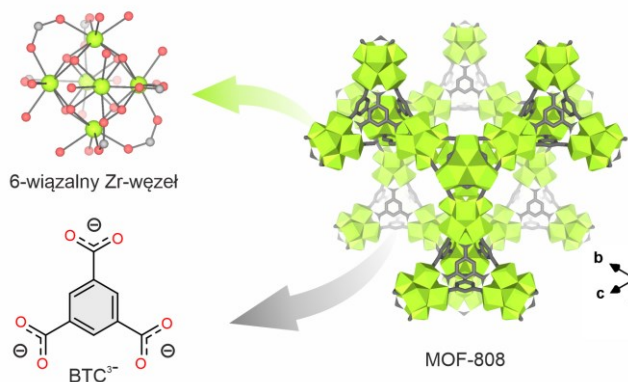
Figure 9. Representative Zr-MOFs based on the 8-connected Zr-nodes: a) NU-1000 and b) PCN-222(M), where M is a cation of transition metal, with structures of their organic linkers TBAPy⁴⁺ and M-TCPP⁴⁺, respectively; color code: Zr (green), O (red), C (grey), H (white), M (orange). Crystallographic data were obtained from CSD, codes of NU-1000 and PCN-222(M) were FIFUX and BEDYEQ, respectively

3.1.3. Sieci MOF z 6-wiązalnymi węzłami cyrkonowymi

Materiał MOF-808 zbudowany jest z 6-wiązalnych węzłów oksocyrkonowych, które koordynowane są przez aniony benzeno-1,3,5-trikarboksyłanowe (BTC³⁻) oraz 6 anionów mrówczanowych (ligandy niestrukturalne), pełniących funkcję modulatora w syntezie. Synteza tego materiału została opisana po raz pierwszy w 2014 roku, a jego struktura reprezentowana jest w topologii **spn** (rys. 10). Sieć MOF-808 charakteryzuje się gęstym upakowaniem węzłów nieorganicznych, a w jej budowie wyróżnić można dwa rodzaje porów: mniejsze tetraedryczne pory o średnicy 4.8 Å, oraz duże klatki o kształcie adamantanu ze średnicą 18.4 Å.

Sieć MOF-808 wykazuje znakomitą stabilność termiczną i chemiczną (w szerokim zakresie pH). Materiał ten badany był również pod kątem sorpcji pary wodnej w tempe-

raturze 25 °C, wykazując wartość sorpcji na poziomie $735 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (co stanowi prawie 60 %mas dla tego układu) [95]. Ponadto sieć MOF-808 okazała się efektywnym heterogenicznym katalizatorem hydrolizy fosforoorganicznych gazów bojowych [96].



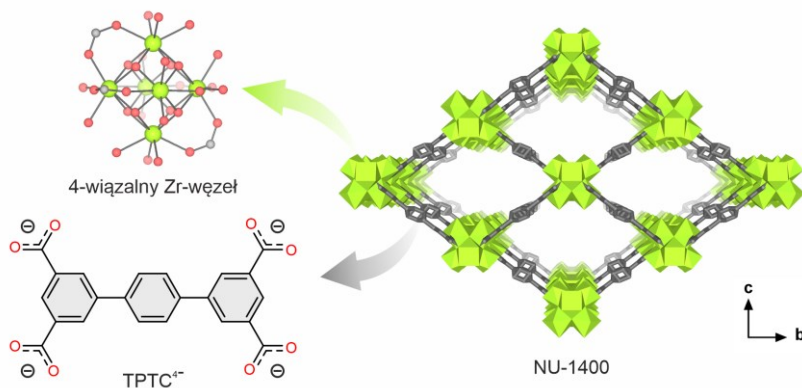
Rysunek 10. Struktura krystaliczna materiału MOF-808 wraz ze strukturami jej elementów budulcowych: 6-wiązalnego Zr-węzła i łącznika BTC³⁻; przyjęte oznaczenia kolorów dla przedstawionych atomów: Zr (zielony), O (czerwony), C (szary), H pominięto dla przejrzystości rysunku. Rysunek przygotowany został na podstawie struktury krystalicznej zdeponowanej w bazie CSD (kod: ZIZTAG)

Figure 10. Crystal structure of MOF-808 with structure of 6-connected Zr-node and BTC³⁻ linker; color code: Zr (green), O (red), C (gray), and H omitted for clarity. Crystallographic data was obtained from CSD (code: ZIZTAG)

3.1.4. Sieci MOF z 4-wiązalnymi węzłami cyrkonowymi

Najniższa dotąd zaobserwowana wiązalność węzłów oksocyrkonowych w materiałach Zr-MOF wynosi 4 grupy karboksylanowe (na 1 Zr-węzeł). Taki motyw strukturalny jest składową sieci NU-1400, w której łącznikiem organicznym jest anion *p*-terfenylo-3,3'',5,5''-tetrakarboxylanowy (TPTC⁴⁻, rys. 11) Sieć krystaliczna tego materiału opisana jest topologią *lvt* i charakteryzuje się występowaniem porów o średnicy około 8 Å.

Co ciekawe, sieć NU-1400 wykazuje elastyczne właściwości, co wynika z niskiej wiązalności węzłów. Mechanizm obserwowanych zmian strukturalnych związany jest ze zmianą położenia grup karboksylanowych łącznika TPTC⁴⁻, które zachodzą w odpowiedzi na zmianę temperatury oraz rodzaju cząsteczek gości zaadsorbowanych w porach. Obserwowane zmiany strukturalne prowadzą do redukcji objętości komórki elementarnej materiału NU-1400 nawet o 43%. Materiał NU-1400 wykorzystano jako katalizator hydrolizy dimetylofosforanu 4-nitrofenyłu (DMNP), który jest symulantem fosforoorganicznych środków bojowych [97].

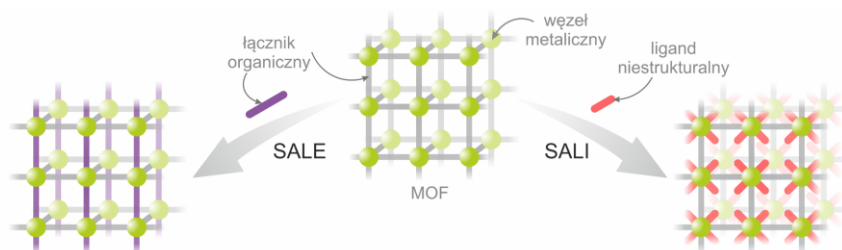


Rysunek 11. Struktura krystaliczna materiału NU-1400 wraz ze strukturami jej elementów budulcowych: 4-wiązalnego Zr-węzła i łącznika TPTC⁴⁻; przyjęte oznaczenia kolorów dla przedstawionych atomów: Zr (zielony), O (czerwony), C (szary), H pominięto dla przejrzystości rysunku. Rysunek przygotowany na podstawie struktury krystalicznej zdeponowanej w bazie CSD (kod: FINLUM)

Figure 11. Crystal structure of NU-1400 with structure of 4-connected Zr-node and TPTC⁴⁻ linker; color code: Zr (green), O (red), C (gray), and H omitted for clarity. Crystallographic data was obtained from CSD (code: FINLUM)

3.2. STRATEGIE FUNKCJONALIZACJI CYRKONOWYCH SIECI MOF

Synteza materiałów MOF odbywa się na ogół w warunkach solwotermalnych, co w pewnym stopniu ogranicza możliwość wykorzystania bardzo reaktywnych jednostek budulcowych [98]. Trudność tę można jednak pokonać wykorzystując strategię post-syntetycznej modyfikacji (PSM) sieci MOF [99]. W ogólnym ujęciu strategię tę polegają na otrzymaniu w pierwszym etapie stabilnego materiału MOF, którego budowa może być zmodyfikowana z wykorzystaniem różnego typu reakcji. Co ważne, następcze reakcje mogą być prowadzone w dużo łagodniejszych warunkach niż synteza *de novo* wyjściowego materiału, i tym samym znacznie poszerzają funkcjonalność tych materiałów [100]. Sieci Zr-MOF okazały się znakomitymi platformami do badań ich post-syntetycznych modyfikacji ze względu na swoją wysoką stabilność, a także możliwą obecność węzłów o niższej wiązalności, które koordynowane są labilnymi ligandami [101]. Wybrane przykłady zastosowań takich modyfikacji zostaną omówione poniżej.



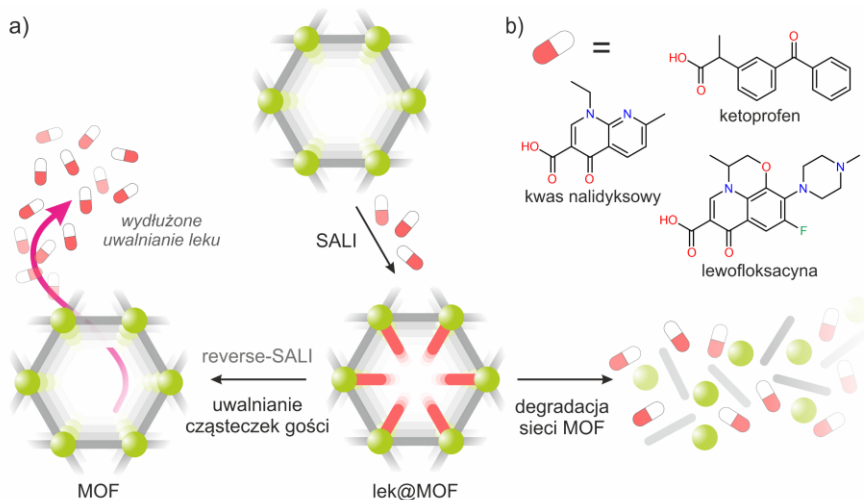
Rysunek 12. Schemat post-syntetycznych modyfikacji SALE (wymiana łączników organicznych) i SALI (przyłączenie ligandów niestrukturalnych)

Figure 12. Schematic representation of SALE (linker exchange) and SALI (incorporation of nonstructural ligands)

3.2.1. Przyłączanie ligandów niestrukturalnych i wymiana łączników

Wykorzystując węzły oksocykonowe o niższej wiązalności możliwa jest wymiana ligandów niestrukturalnych, które skoordynowane są do kationów Zr^{4+} . Ta strategia modyfikacji węzłów nieorganicznych opisana jest w literaturze jako inkorporacja liganda w obecności rozpuszczalnika (SALI, ang. *solvent-assisted ligand incorporation*, rys. 12) [102] i polega na reakcji kwasowo-zasadowej pomiędzy grupami hydroksylowymi skoordynowanymi do węzła cyrkonowego a grupą karboksylową wprowadzanego kwasu. Wykazano, że szybkość tej reakcji ściśle zależy od pK_a wprowadzanych kwasów, gdzie wyższa kwasowość wprowadzanych ligandów pozwala na wymianę ligandów o niższym pK_a , jak pokazano na przykładzie wymiany skoordynowanych do Zr-węzłów benzoesanów na aniony trifluorooctanowe [103].

Strategia SALI stanowi dogodny narzędzie łagodnej ingerencji w budowę i właściwości sieci MOF, gdzie wykorzystuje się stabilny materiał, który jest swego rodzaju „rusztowaniem” do jego dalszej funkcjonalizacji. W efekcie tego, jeden materiał może stanowić platformę do wielu jego dalszych zastosowań [104]. Zaletą modyfikacji SALI jest także szerokie spektrum ligandów niestrukturalnych, które mogą zostać wprowadzone do materiału MOF. Co więcej, tak wprowadzone ligandy mogą ulegać dalszym przekształceniom w wyniku następczych reakcji chemicznych [105].



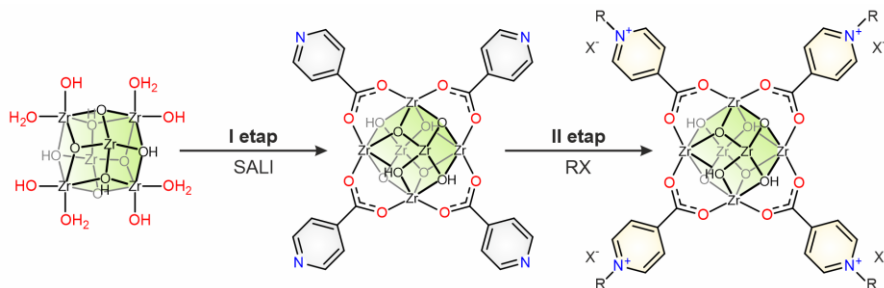
Rysunek 13. a) Schemat enkapsulacji cząstek leków w materiale NU-1000 oraz dwie możliwe strategie ich uwalniania (w zależności od stężenia buforu PBS). b) Cząsteczki badanych leków (ketoprofen, kwas nalidyksowy oraz lewofloksacyna) [106]

Figure 13. a) Schematic representation of incorporation of drugs in NU-1000 and two possible pathways of their release (depending on the PBS buffer concentration). b) Studied drug molecules (ketoprofen, nalidixic acid and levofloxacin) [106]

Technika SALI została wykorzystana do opracowania nowego rodzaju **nośników leków** opartych na materiale NU-1000, gdzie węzły cyrkonowe tego materiału zostały skoordynowane przez cząsteczki leków oparte na kwasach karboksylowych, takich jak ketoprofen, kwas nalidyksowy czy lewofloksacyna (rys. 13b) [106]. W zależności od wielkości wprowadzanych ligandów niestrukturalnych obserwowano różną wydajność ich inkorporacji. Co więcej, przeprowadzone badania uwalniania cząstek leków pozwoliły określić dwa możliwe sposoby dostarczania substancji aktywnej, w zależności od stężenia anionów fosforanowych w badanym buforze. Zaobserwowano, że wyższe stężenie anionów fosforanowych powoduje stopniową degradację sieci MOF, co prowadzi również do szybkiego uwolnienia cząstek leków (rys. 13a), natomiast przy niskich stężeniach buforów fosforanowych cząsteczki leków uwalniane są wolniej poprzez ich odkoordynowanie od węzłów cyrkonowych (*reverse-SALI*, rys. 13a). Kontrolowane uwalnianie leków stanowi ważny element badań nad rozwojem współczesnych metod terapeutycznych, a materiały MOF mogą pełnić rolę inteligentnych nośników leków [107,108].

Sieci MOF znajdują również zastosowanie jako **katalizatory heterogeniczne** [4]. Przykładem jest synteza cyklicznych węglanów w oparciu o reakcję cykloaddycji ditlenku węgla do epoksydów. W. Bury i współpracownicy opracowali w 2021 roku dwuetapową strategię funkcjonalizacji węzłów cyrkonowych materiału NU-1000 (rys. 14), w celu uzyskania dwufunkcyjnych katalizatorów reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów w łagodnych warunkach [109]. W pierwszym etapie opracowanej strategii prowadzono reakcję SALI, która pozwoliła na przyłączenie kwasu 4-pirydynokarboksy-

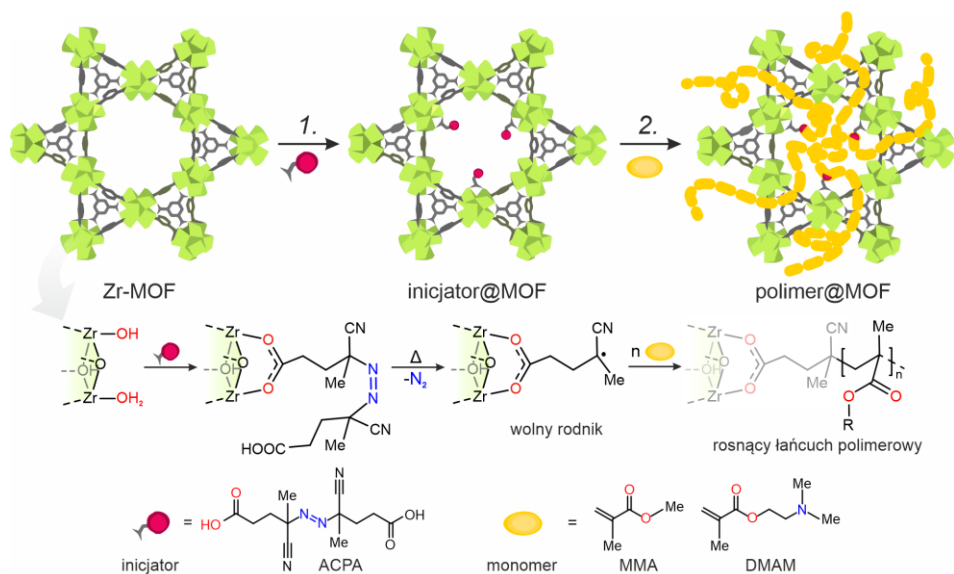
lowego (P4CA) do węzłów cyrkonowych. Następnie, w drugim etapie, grupy pirydynowe zostały alkiłowane za pomocą halogenku alkiłu (RX, rys. 14). Dzięki temu otrzymano dwufunkcyjne układy katalityczne, które zawierały zarówno centra metaliczne (katalizator), jak i aniony nukleofilowe pełniące rolę kokatalizatora.



Rysunek 14. Schemat tandemowej post-syntetycznej funkcjonalizacji węzłów cyrkonowych materiału NU-1000 polegającej na skoordynowaniu niestrukturalnych ligandów (kwas 4-pirydynokarboksyłowy, *I etap*), a następnie alkiłowaniu pirydyny wybranym halogenkiem alkiłu (RX = CH₃I, C₄H₉I, C₄H₉I lub C₆H₄F₉I, *II etap*) [109].

Figure 14. Schematic representation of tandem post-synthetic functionalization of Zr-nodes in NU-1000 which involves coordinating nonstructural ligands (4-pyridinecarboxylic acid, *step I*), followed by alkylation of pyridine with selected alkyl halides (RX = CH₃I, C₄H₉I, C₄H₉I, or C₆H₄F₉I, *step II*) [109].

Innym przykładem wykorzystania strategii SALI do funkcjonalizacji sieci Zr-MOF było opracowanie układów, które pełniły rolę inicjatorów wolnorodnikowej polimeryzacji wybranych monomerów akrylanowych [110]. Inicjator polimeryzacji, kwas 4,4'-azobis(4-cyjanowalerianowy) (ACPA), został post-syntetycznie skoordynowany do węzłów cyrkonowych materiałów MOF-808 oraz NU-1000 (rys. 15). Wykazano, że w materiałach inicjator@MOF w podwyższonej temperaturze mogą być wytwarzane wolne rodniki w wyniku homolitycznego rozpadu wiązania C-N (z uwolnieniem cząsteczki diazotu). Zjawisko to wykorzystano do przeprowadzenia procesu polimeryzacji wybranych monomerów, w wyniku czego uzyskano układy hybrydowe polimer@MOF. Co więcej, hybrydy polimer@MOF wykorzystano jako katalizatory hydrolizy modelowych fosforoorganicznych środków trujących. Ponadto, hybrydy te wykazały dobrą adhezję do tekstylnych włókien opartych na polipropylenie i węglu aktywnym, co umożliwiło stworzenie trójskładnikowych kompozytów polimer@MOF@tkanina. Takie kompozyty mogą znaleźć zastosowanie w produkcji odzieży ochronnej lub filtrach neutralizujących bojowe środki fosforoorganiczne [111].



Rysunek 15. Ogólny schemat zaprojektowanej strategii otrzymywania hybryd polymer@MOF przebiegającej w dwóch etapach: 1. otrzymanie materiału inicjator@MOF poprzez post-syntetyczną modyfikację węzłów cyrkonowych; 2. inicjowana temperaturą polimeryzacja wolnorodnikowa wybranych monomerów metakrylanowych w obecności materiału inicjator@MOF. ACPA = kwas 4,4'-azobis(4-cyjanowalerianowy), MMA = metakrylan metylu, DMAM = metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu [110]

Figure 15. Scheme of designed strategy for preparation of polymer@MOF hybrids which is conducted in two steps: 1. SALI modification of Zr-nodes yielding initiator@MOF and 2. temperature-triggered free radical polymerization of selected methacrylate monomers in the presence of initiator@MOF. ACPA = 4,4'-azobis(cyanovaleric acid), MMA = methyl methacrylate, DMAM = 2-dimethylaminoethyl methacrylate [110]

Kolejną ważną metodą ingerencji w strukturę materiału MOF jest wymiana łączników organicznych, której efektywność w dużym stopniu zależy od siły wiązań koordynacyjnych tworzących daną sieć MOF. Proces ten polega na reakcji materiału MOF z łącznikiem organicznym w odpowiednim rozpuszczalniku i określany jest skrótem SALE (ang. *solvent-assisted linker exchange*, rys. 12). Ze względu na przebieg reakcji na granicy faz ciecz-ciało stałe, zaletą metody SALE jest możliwość zastosowania nadmiaru łącznika, tak aby uzyskać całkowitą wymianę odpowiedniego elementu budulcowego. Funkcjonalizacja ta została wykorzystana przykładowo w zespole C. Martí-Gastaldo w 2021 roku do wymiany łącznika TPDC²⁻ w materiale UiO-68 na łącznik 4,4'-(1,2,4,5-tetrazyno-3,6-diyl)dibenzoesanowy (TZDC²⁻) [80]. Autorzy wykazali, że w tym przypadku wymiana łączników metodą SALE zachodzi poprzez układy typu rdzeń-powłoka, aż do uzyskania jednorodnego rozmieszczenia wprowadzanych łączników [112].

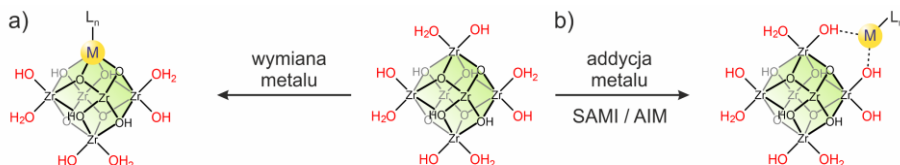
W kontekście opisywanych post-syntetycznych modyfikacji sieci MOF warto również wspomnieć o następczych reakcjach chemicznych, które mogą być przeprowadzane na łącznikach organicznych [113]. Na ogół reakcje te prowadzą do powstania nowych wiązań kowalencyjnych pomiędzy grupą funkcyjną łącznika a wprowadzanym reagentem. Do tej pory wiele reakcji chemicznych zostało wykorzystanych do post-syntetycznej funkcjonalizacji materiałów MOF w oparciu o utworzenie nowych wiązań kowalencyjnych, a metody te ściśle zależą od budowy i właściwości tworzących je łączników organicznych [114]. Jedną z bardziej oryginalnych koncepcji jest wykorzystanie reakcji Dielsa-Aldera o odwróconym zapotrzebowaniu elektronowym (IEDDA), której zaletą jest przebieg w bardzo łagodnych warunkach [115]. Ten typ reakcji *click* został wykorzystany w zespole C. Martí-Gastaldo w 2022 roku do zmodyfikowania materiału UiO-68-TZDC [116]. W ramach przeprowadzonych badań poddano analizie reaktywność tego materiału w reakcji IEDDA wobec dienofili, o różnym stopniu złożoności i właściwościach. Co więcej, materiał UiO-68-TZDC poddano także modyfikacji IEDDA z wykorzystaniem cząsteczek fullereu [116] oraz nanorurek węglowych [117], co zaowocowało otrzymaniem serii sfunkcjonalizowanych materiałów. Reakcja IEDDA została także wykorzystana jako strategia pozwalająca na kontrolę elastyczności serii materiałów JUK-20, gdzie obserwowano różny stopień „usztynienia” badanego materiału w zależności od wielkości wprowadzanego dienofila [67].

3.2.2. Post-syntetyczne modyfikacje węzłów w sieciach Zr-MOF

Obniżona wiązalność węzłów cyrkonowych, a zwłaszcza dostępność wolnych grup hydroksylowych, stała się inspiracją do opracowania interesującej strategii funkcjonalizacji sieci MOF w oparciu o metodę osadzania warstw atomowych **ALD** (ang. *atomic layer deposition*). Technika ALD prowadzona na materiałach MOF, w skrócie **AIM** (ang. *atomic layer deposition in MOF*), została po raz pierwszy zrealizowana w 2013 z wykorzystaniem NU-1000 jako substratu (podłoża) oraz AlMe_3 i ZnEt_2 jako prekursorów metaloorganicznych [75]. Warto zwrócić uwagę na to, że sieci MOF poddawane temu procesowi muszą spełniać pewne wymagania, które wynikają z warunków przeprowadzanego procesu ALD, takich jak wysoka temperatura i bardzo reaktywne prekursorzy metali. Stąd też, podstawowymi cechami, które powinien posiadać materiał poddawany takiej funkcjonalizacji to wysoka stabilność termiczna oraz obecność dostępnych dla atomów metalu reaktywnych grup funkcyjnych, jak na przykład -OH. Strategia AIM polega na koordynowaniu nowych centrów metalicznych poprzez mostkujące atomy tlenu do węzłów nieorganicznych sieci MOF (rys. 16a). Tak przeprowadzana insercja metalu ograniczona jest jednak dostępnością prekursorów, które mogą być deponowane ze stanu gazowego [118].

Alternatywną metodą jest zatem insercja metalu z roztworu, czyli technika **SAMI** (ang. *solvent-assisted metal insertion*) Przykładowo, reakcję SAMI przeprowadzono na materiale NU-1200 poprzez nasączenie go roztworem izopropanolanu tytanu(IV) $[\text{Ti}(\text{iPrO})_4]$ w dichlorometanie. W wyniku procesu SAMI uzyskano materiał zawierający

bimetaliczne węzły Ti/Zr, w których na jeden węzeł cyrkonowy przepadały dwa kationy Ti^{4+} [119]. Tego typu strategia funkcjonalizacji węzłów cyrkonowych została również przeprowadzona w celu poprawienia aktywności katalitycznej materiałów Zr-MOF w hydrolizie modelowego bojowego środka trującego - diizopropylodifluorofosforanu (DIFP) [120]. W tym celu w materiałach UiO-66 i UiO-67 oraz ich aminowych pochodnych (UiO-6x-NH₂) z powodzeniem wprowadzano kationy Li^+ , stosując jako prekursor roztwór *tert*-butanolanu litu (LiO^tBu) w THF. Wprowadzona modyfikacja zwiększała zasadowy charakter otrzymanego układu bimetalicznego, co znacznie zwiększyło szybkość badanej reakcji katalitycznej [120].



Rysunek 16. Schematyczne przedstawienie post-syntetycznych modyfikacji węzłów cyrkonowych polegające na a) wymianie metalu tworzącego węzeł lub b) addycji (koordynacji) kationu metalu do grup hydroksylowych Zr-węzła; stosowane oznaczenia: M – wprowadzany kation metalu, L_n – n ligandów skoordynowanych do metalu

Figure 16. Scheme of post-synthetic modification of Zr-nodes based on a) metal exchange within the node structure or b) metal insertion through SAMI or AIM strategy; M – introduced metal cation, L_n – n ligands coordinated to metal center

Obok przyłączenia kationów metali do węzła z wykorzystaniem strategii SAMI lub AIM, wymiana metalu w węzle jest również jednym ze sposobów modyfikacji sieci MOF (rys. 16b). W zależności od budowy materiału MOF oraz jego podatności na występowanie defektów, wymiana kationów metali tworzących węzły nieorganiczne może skutkować różną wydajnością i na ogół prowadzi się ją poprzez nasączenie macierzystego materiału MOF w roztworze zawierającym sól wprowadzanego metalu [121]. Strategia transmetalacji węzłów materiałów MOF często jest stosowana do tworzenia układów bimetalicznych, które mogą być wykorzystane jako wielofunkcyjne katalizatory heterogeniczne [122,123]. J. A. R. Navarro i współpracownicy zbadali reaktywność sieci UiO-66, MOF-808 i NU-1000 z $Mg(OMe)_2$ w metanolu [96]. W przypadku materiałów NU-1000 i MOF-808 badacze uzyskali stopień wymiany kationów Zr^{4+} na Mg^{2+} na poziomie 10%, natomiast materiał UiO-66 nie był podatny na wymianę kationów w węzle ze względu na mniejsze pory w tej sieci, które uniemożliwiały dyfuzję reagenta do wnętrza struktury. Dzięki zastosowanej strategii funkcjonalizacji węzłów, zaobserwowano zwiększoną aktywność katalityczną układów bimetalicznych w hydrolizie fosforoorganicznych bojowych środków trujących [96].

UWAGI KOŃCOWE

Celem niniejszej pracy przeglądowej jest próba przybliżenia w możliwie przystępny sposób podstawowych zagadnień związanych z nowoczesną klasą materiałów porowatych, czyli sieciami metaliczno-organicznymi (MOF). Badania nad tymi intrygującymi materiałami dynamicznie rozwijane są od niespełna 30 lat, a ich rezultaty prowadzą nie tylko do otrzymywania ogromnej liczby nowych struktur, ale także ich licznych zastosowań. W ramach przygotowanej pracy poruszono zatem temat klasyfikacji materiałów porowatych oraz ich podstawowe definicje, prowadząc stopniowo czytelnika przez złożoność zagadnień dotyczących chemii retikularnej i jej najnowszych osiągnięć. Szczególnej uwadze poświęcone są zagadnienia związane z budową materiałów MOF oraz sposobie reprezentacji ich struktur w ujęciu topologicznym, a także powszechnie stosowanej, choć nietypowej, nomenklaturze. Najważniejsze osiągnięcia w rozwoju badań nad sieciami MOF dobrze odzwierciedlają ich kolejne generacje, które prowadzą do otrzymywania materiałów o oryginalnych właściwościach, jak „efekt oddychania”.

Po zapoznaniu się z podstawowymi zagadnieniami niezbędnymi do zrozumienia tematyki sieci MOF, zasadnicza część pracy skupia się na przedstawieniu ich podgrupy, czyli cyrkonowych materiałów MOF. Sieci Zr-MOF stanowią doskonały przykład szerokiego spektrum możliwości, jakie oferuje chemia retikularna w projektowaniu i funkcjonalizacji tych materiałów. Wykorzystanie modulowanej syntezy umożliwia otrzymywanie układów opartych na węzłach cyrkonowych o różnej wiązalności, a reprezentatywne przykłady takich materiałów zostały szczegółowo omówione. Istotnym aspektem badań nad sieciami Zr-MOF jest również możliwość ich post-syntetycznej funkcjonalizacji, dzięki czemu jeden materiał może mieć wiele różnych zastosowań. Tę niezwykle strategię dobrze obrazują najnowsze osiągnięcia w badaniach nad modyfikacjami przełomowego materiału NU-1000, który między innymi wykorzystano jako nośnik leków, wydajny katalizator heterogeniczny czy element składowy kompozytów z polimerami organicznymi.

Podsumowując, przygotowana praca prezentuje obecny stan wiedzy oraz najnowsze osiągnięcia badawcze związane z sieciami Zr-MOF. Głównym zamiarem autorów jest przybliżenie czytelnikowi podstawowych pojęć związanych z tą fascynującą klasą materiałów porowatych, ale także zainspirowanie do dalszego poszukiwania oraz śledzenia kolejnych osiągnięć chemii retikularnej.

PODZIĘKOWANIE

M.P. dziękuje za wsparcie finansowe Fundacji na rzecz Nauki (FNP) w ramach przyznanego stypendium Start 2023.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] C. Gropp, S. Canossa, S. Wuttke, F. Gándara, Q. Li, L. Gagliardi, O. M. Yaghi, *ACS Cent. Sci.*, 2020, **6**, 1255.
- [2] A. Li, R. B. Perez, S. Wiggin, S. C. Ward, P. A. Wood, D. Fairen-Jimenez, *Matter*, 2021, **4**, 1105.
- [3] R.-B. Lin, S. Xiang, W. Zhou, B. Chen, *Chem*, 2020, **6**, 337.
- [4] A. Bavykina, N. Kolobov, I. S. Khan, J. A. Bau, A. Ramirez, J. Gascon, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 8468.
- [5] I. Abánades Lázaro, R. S. Forgan, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **380**, 230.
- [6] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1105.
- [7] M. D. Allendorf, R. Dong, X. Feng, S. Kaskel, D. Matoga, V. Stavila, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 8581.
- [8] P. Van Der Voort, K. Leus, E. De Canck, *Introduction to Porous Materials*, Wiley, 2019.
- [9] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444.
- [10] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, 2005, **310**, 1166.
- [11] N. B. McKeown, *Polymer*, 2020, **202**, 122736.
- [12] A. V. Desai, E. Lizundia, A. Laybourn, D. N. Rainer, A. R. Armstrong, R. E. Morris, S. Wuttke, R. Ettliger, *Adv. Funct. Mater.*, 2023, **n/a**, 2304660.
- [13] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051.
- [14] T. D. Bennett, F.-X. Coudert, S. L. James, A. I. Cooper, *Nat. Mater.*, 2021, **20**, 1179.
- [15] Z. Li, J. C. Barnes, A. Bosoy, J. Fraser Stoddart, J. I. Zink, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2590.
- [16] M. Rutkowska, *Wiad. Chem.*, 2015, **69**, 297.
- [17] R. Millini, G. Bellussi, in *Catalysis Series*, eds. J. Cejka, R. E. Morris and P. Nachtigall, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2017, pp. 1–36.
- [18] A. Walkowiak, *Wiad. Chem.*, 2021, **75**, 1259.
- [19] H. F. Stoeckli, *Carbon*, 1990, **28**, 1.
- [20] R. Freund, S. Canossa, S. M. Cohen, W. Yan, H. Deng, V. Guillemin, M. Eddaoudi, D. G. Madden, D. Fairen-Jimenez, H. Lyu, L. K. Macreadie, Z. Ji, Y. Zhang, B. Wang, F. Haase, C. Wöll, O. Zaremba, J. Andreato, S. Wuttke, C. S. Diercks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 23946.
- [21] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem. - Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.
- [22] B. Kandasamy, E. Lee, D.-L. Long, N. Bell, L. Cronin, *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 14772.
- [23] T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 973.
- [24] W. Bury, A. M. Walczak, M. K. Leszczyński, J. A. R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 15031.
- [25] L. J. Abbott, N. B. McKeown, C. M. Colina, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11950.
- [26] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 3001.
- [27] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715.
- [28] Z. Stasicka, G. Stochel, *Podstawy i perspektywy chemii koordynacyjnej. Tom II*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2017.
- [29] A. W. Augustyniak, A. M. Trzeciak, *Wiad. Chem.*, 2019, **73**, 221.
- [30] D. Jędrzejowski, *Wiad. Chem.*, 2018, **72**, 645.
- [31] J. Samaszko-Fiertek, A. Khalatyan, B. Dmochowska, R. Ślusarz, J. Madaj, *Wiad. Chem.*, 2023, **77**, 35.
- [32] M. J. Kalmutski, N. Hanikel, O. M. Yaghi, *Sci. Adv.*, 2018, **4**, eaat9180.
- [33] O. M. Yaghi, M. J. Kalmutski, C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*, Wiley, Weinheim, 1st edn., 2019.
- [34] C. E. Wilmer, M. Leaf, C. Y. Lee, O. K. Farha, B. G. Hauser, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 83.
- [35] Y. J. Colón, D. A. Gómez-Gualdrón, R. Q. Snurr, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 5801.

- [36] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276.
- [37] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148.
- [38] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040.
- [39] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850.
- [40] S. L. Griffin, N. R. Champness, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, **414**, 213295.
- [41] K. Roztocki, F. Formalik, A. Krawczuk, I. Senkovska, B. Kuchta, S. Kaskel, D. Matoga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 4491.
- [42] K. Roztocki, S. Sobczak, A. Smaruj, A. Walczak, M. Goldyn, V. Bon, S. Kaskel, A. R. Stefankiewicz, *J. Mater. Chem. A*, 2023, **11**, 18646.
- [43] K. Sokołowski, W. Bury, I. Justyniak, D. Fairen-Jimenez, K. Sołtys, D. Prochowicz, S. Yang, M. Schröder, J. Lewiński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 13414.
- [44] S. Kumar, T. Lis, W. Bury, P. J. Chmielewski, M. Garbicz, M. Stępień, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63**, e202316243.
- [45] A. F. Wells, *Acta Crystallogr.*, 1954, **7**, 535.
- [46] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 176.
- [47] V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *CrystEngComm*, 2004, **6**, 377.
- [48] M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 675.
- [49] C. Bonneau, M. O’Keeffe, D. M. Proserpio, V. A. Blatov, S. R. Batten, S. A. Bourne, M. S. Lah, J.-G. Eon, S. T. Hyde, S. B. Wiggin, L. Öhrström, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 3411.
- [50] F. Hoffmann, MOF nets (The Fascination of Crystals and Symmetry), <https://crystalsymmetry.wordpress.com/nets/mof-nets/>, (accessed 28 March 2024).
- [51] F. Hoffmann, M. Fröba, in *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, pp. 5–40.
- [52] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 3576.
- [53] O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr. A*, 2003, **59**, 351.
- [54] L. J. Barbour, *Chem. Commun.*, 2006, 1163.
- [55] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 695.
- [56] R.-B. Lin, L. Li, H.-L. Zhou, H. Wu, C. He, S. Li, R. Krishna, J. Li, W. Zhou, B. Chen, *Nat. Mater.*, 2018, **17**, 1128.
- [57] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6062.
- [58] S. Krause, N. Hosono, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 15325.
- [59] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519.
- [60] S. B. Peh, A. Karmakar, D. Zhao, *Trends Chem.*, 2020, **2**, 199.
- [61] I. Senkovska, V. Bon, L. Abylgazina, M. Mendt, J. Berger, G. Kieslich, P. Petkov, J. Luiz Fiorio, J.-O. Joswig, T. Heine, L. Schaper, C. Bachetzky, R. Schmid, R. A. Fischer, A. Pöpl, E. Brunner, S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202218076.
- [62] J. Y. Kim, L. Zhang, R. Balderas-Xicohténcatl, J. Park, M. Hirscher, H. R. Moon, H. Oh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 17743.
- [63] S. Ehrling, E. M. Reynolds, V. Bon, I. Senkovska, T. E. Gorelik, J. D. Evans, M. Rauche, M. Mendt, M. S. Weiss, A. Pöpl, E. Brunner, U. Kaiser, A. L. Goodwin, S. Kaskel, *Nat. Chem.*, 2021, **13**, 568.
- [64] S. Krause, V. Bon, I. Senkovska, U. Stoeck, D. Wallacher, D. M. Többsen, S. Zander, R. S. Pillai, G. Maurin, F.-X. Coudert, S. Kaskel, *Nature*, 2016, **532**, 348.
- [65] S. Krause, J. D. Evans, V. Bon, I. Senkovska, P. Iacomi, F. Kolbe, S. Ehrling, E. Troschke, J. Getzschmann, D. M. Többsen, A. Franz, D. Wallacher, P. G. Yot, G. Maurin, E. Brunner, P. L. Llewellyn, F.-X. Coudert, S. Kaskel, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 3632.
- [66] S. Krause, J. D. Evans, V. Bon, S. Crespi, W. Danowski, W. R. Browne, S. Ehrling, F. Walenzus, D. Wallacher, N. Grimm, D. M. Többsen, M. S. Weiss, S. Kaskel, B. L. Feringa, *Nat. Commun.*, 2022, **13**, 1951.
- [67] D. Jędrzejowski, M. Pander, W. Nitek, W. Bury, D. Matoga, *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 7509.

- [68] P. Deria, D. A. Gómez-Gualdrón, W. Bury, H. T. Schaefer, T. C. Wang, P. K. Thallapally, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 13183.
- [69] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 319.
- [70] M. Ding, X. Cai, H.-L. Jiang, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 10209.
- [71] Z. Chen, S. L. Hanna, L. R. Redfern, D. Alezi, T. Islamoglu, O. K. Farha, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **386**, 32.
- [72] S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li, H.-C. Zhou, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1704303.
- [73] K. O. Kirlikovali, S. L. Hanna, F. A. Son, O. K. Farha, *ACS Nanosci. Au*, 2023, **3**, 37.
- [74] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933.
- [75] J. E. Mondloch, W. Bury, D. Fairen-Jimenez, S. Kwon, E. J. DeMarco, M. H. Weston, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, P. C. Stair, R. Q. Snurr, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10294.
- [76] M. Taddei, G. M. Schukraft, M. E. A. Warwick, D. Tiana, M. J. McPherson, D. R. Jones, C. Petit, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 23781.
- [77] F. E. Chen, T. A. Pitt, D. J. Okong'o, L. G. Wetherbee, J. J. Fuentes-Rivera, P. J. Milner, *Chem. Mater.*, 2022, **34**, 3383.
- [78] S. Dai, C. Simms, I. Dovgaliuk, G. Patriarche, A. Tissot, T. N. Parac-Vogt, C. Serre, *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 7057.
- [79] Y. Zhao, Q. Zhang, Y. Li, R. Zhang, G. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 15079.
- [80] B. Lerma-Berlanga, C. R. Ganivet, N. Almora-Barrios, S. Tatay, Y. Peng, J. Albero, O. Fabelo, J. González-Platas, H. García, N. M. Padial, C. Martí-Gastaldo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 1798.
- [81] R. J. Marshall, C. L. Hobday, C. F. Murphie, S. L. Griffin, C. A. Morrison, S. A. Moggach, R. S. Forgan, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 6955.
- [82] M. Taddei, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **343**, 1.
- [83] G. C. Shearer, S. Forselv, S. Chavan, S. Bordiga, K. Mathisen, M. Bjørgen, S. Svelle, K. P. Lillerud, *Top. Catal.*, 2013, **56**, 770.
- [84] J. Liu, Z. Li, X. Zhang, K. Otake, L. Zhang, A. W. Peters, M. J. Young, N. M. Bedford, S. P. Letourneau, D. J. Mandia, J. W. Elam, O. K. Farha, J. T. Hupp, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 3198.
- [85] J. Winarta, B. Shan, S. M. McIntyre, L. Ye, C. Wang, J. Liu, B. Mu, *Cryst. Growth Des.*, 2020, **20**, 1347.
- [86] H.-L. Jiang, D. Feng, T.-F. Liu, J.-R. Li, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14690.
- [87] G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen, K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15606.
- [88] J. Zhu, L. Wu, Z. Bu, S. Jie, B.-G. Li, *ACS Omega*, 2019, **4**, 3188.
- [89] 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.
- [90] P. García-Holley, B. Schweitzer, T. Islamoglu, Y. Liu, L. Lin, S. Rodriguez, M. H. Weston, J. T. Hupp, D. A. Gómez-Gualdrón, T. Yildirim, O. K. Farha, *ACS Energy Lett.*, 2018, **3**, 748.
- [91] Y. Chen, P. Li, J. A. Modica, R. J. Drout, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 5678.
- [92] D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wei, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 10307.
- [93] S. Carrasco, A. Sanz-Marco, B. Martín-Matute, *Organometallics*, 2019, **38**, 3429.
- [94] R. Gil-San-Millan, M. Kozieł, W. Bury, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2023, **6**, 9136.
- [95] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369.
- [96] R. Gil-San-Millan, E. López-Maya, A. E. Platero-Prats, V. Torres-Pérez, P. Delgado, A. W. Augustyniak, M. K. Kim, H. W. Lee, S. G. Ryu, J. A. R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 11801.
- [97] Y. Zhang, X. Zhang, J. Lyu, K. Otake, X. Wang, L. R. Redfern, C. D. Malliakas, Z. Li, T. Islamoglu, B. Wang, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 11179.
- [98] M. Kalaj, S. M. Cohen, *ACS Cent. Sci.*, 2020, **6**, 1046.
- [99] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12368.
- [100] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 498.
- [101] R. J. Marshall, R. S. Forgan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 4310.

- [102] P. Deria, J. E. Mondloch, E. Tylianakis, P. Ghosh, W. Bury, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16801.
- [103] P. Deria, W. Bury, I. Hod, C.-W. Kung, O. Karagiari, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 2185.
- [104] T. Islamoglu, S. Goswami, Z. Li, A. J. Howarth, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 805.
- [105] P. Deria, W. Bury, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1965.
- [106] M. Pander, A. Żelichowska, W. Bury, *Polyhedron*, 2018, **156**, 131.
- [107] R. Ettl, U. Lächelt, R. Gref, P. Horcajada, T. Lammers, C. Serre, P. Couvreur, R. E. Morris, S. Wuttke, *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**, 464.
- [108] P. J. Jodłowski, K. Dymek, G. Kurowski, J. Jaśkowska, W. Bury, M. Pander, S. Wnorowska, K. Targowska-Duda, W. Piskorz, A. Wnorowski, A. Boguszewska-Czubara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 28615.
- [109] M. Pander, M. Janeta, W. Bury, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 8344.
- [110] M. Pander, R. Gil-San-Millan, P. Delgado, C. Perona-Bermejo, U. Kostrzewa, K. Kaczkowski, D. J. Kubicki, J. A. R. Navarro, W. Bury, *Mater. Horiz.*, 2023, **10**, 1301.
- [111] J. E. Mondloch, M. J. Katz, W. C. Isley, P. Ghosh, P. Liao, W. Bury, G. W. Wagner, M. G. Hall, J. B. Decoste, G. W. Peterson, R. Q. Snurr, C. J. Cramer, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Nat. Mater.*, 2015, **14**, 512.
- [112] A. Centrone, B. Lerma-Berlanga, A. J. Biacchi, C. Fernández-Conde, G. Pavlidis, C. Martí-Gastaldo, *Adv. Funct. Mater.*, 2023, **33**, 2302357.
- [113] S. M. Cohen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 970.
- [114] B. I. Z. Ahmad, K. T. Keasler, E. E. Stacy, S. Meng, T. J. Hicks, P. J. Milner, *Chem. Mater.*, 2023, **35**, 4883.
- [115] A.-C. Knall, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 5131.
- [116] B. Lerma-Berlanga, C. R. Ganivet, N. Almora-Barrios, R. Vismara, J. A. R. Navarro, S. Tatay, N. M. Padial, C. Martí-Gastaldo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**, e202208139.
- [117] B. Lerma-Berlanga, N. M. Padial, M. Galbiati, I. Brotons-Alcázar, J. Albero, H. García, A. Forment-Aliaga, C. R. Ganivet, C. Martí-Gastaldo, *Adv. Funct. Mater.*, 2023, **33**, 2302246.
- [118] M. Rimoldi, V. Bernales, J. Borycz, A. Vjunov, L. C. Gallington, A. E. Platero-Prats, I. S. Kim, J. L. Fulton, A. B. F. Martinson, J. A. Lercher, K. W. Chapman, C. J. Cramer, L. Gagliardi, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 1058.
- [119] T.-F. Liu, N. A. Vermeulen, A. J. Howarth, P. Li, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 4349.
- [120] R. Gil-San-Millan, E. López-Maya, M. Hall, N. M. Padial, G. W. Peterson, J. B. DeCoste, L. M. Rodríguez-Albelo, J. E. Oltra, E. Barea, J. A. R. Navarro, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 23967.
- [121] M. Lalonde, W. Bury, O. Karagiari, Z. Brown, J. T. Hupp, O. K. Farha, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 5453.
- [122] S. Abednatanzi, P. G. Derakhshandeh, H. Depauw, F.-X. Coudert, H. Vrielinck, P. V. D. Voort, K. Leus, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 2535.
- [123] M. Y. Masoomi, A. Morsali, A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 15188.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 kwietnia 2024 r.

