

KOWALENCYJNE SZKIELETY ORGANICZNE: OTRZYMYWANIE, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATION

Damian Makowski, Beata Bajorowicz*

*¹Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: beata.bajorowicz@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Budowa i właściwości kowalencyjnych szkieletów organicznych
2. Metody syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych
 - 2.1. Metoda solwotermalna
 - 2.2. Metoda sonochemiczna
 - 2.3. Metoda mechanochemiczna
 - 2.4. Metoda jonotermalna
 - 2.5. Metoda mikrofalowa
 - 2.6. Metoda fotochemiczna
 - 2.7. Inne metody syntezy
3. Zastosowanie kowalencyjnych szkieletów organicznych
 - 3.1. Fotokataliza
 - 3.2. Medycyna
 - 3.3. Separacja i magazynowanie gazów
 - 3.4. Fotowoltaika
 - 3.5. Czujniki

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Damian Makowski jest doktorantem w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Gdańskiego. Swoją pracę realizuje w Katedrze Technologii Środowiska UG na Wydziale Chemii. Ukończył studia magisterskie na kierunku Chemia o specjalności analityka i diagnostyka chemiczna w 2023 roku. Obecnie jego zainteresowania naukowe dotyczą wykorzystania materiałów porowatych, otrzymywanych poprzez obróbkę termiczną szkieletów metaloorganicznych (MOFs). Otrzymane kompozyty wykorzystuje w fotokatalitycznych reakcjach generowania wodoru oraz fotodegradacji zanieczyszczeń.



<https://orcid.org/0000-0001-8118-016X>

Dr inż. Beata Bajorowicz jest pracownikiem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku Technologia chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, a w 2018 r. otrzymała stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemii UG. Jej zainteresowania badawcze obejmują inżynierię materiałową, fotochemię i nanotechnologię. Przedmiotem badań jest w szczególności projektowanie, synteza i charakterystyka nowych materiałów hybrydowych opartych na kowalencyjnych szkieletach organicznych, szkieletach metaloorganicznych i kropkach kwantowych. Odbyła zagraniczne staże naukowe w Hokkaido University (Japonia), University of Coimbra (Portugalia) oraz Weizmann Institute of Science (Izrael). Została wyróżniona m.in. stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, nagrodami Rektora, stypendium START Fundacji na Rzecz Nauk Polskiej za osiągnięcia naukowe. Obecnie kieruje projektem badawczym w ramach programu Opus, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.



<https://orcid.org/0000-0001-8427-5981>

ABSTRACT

Covalent organic frameworks (COFs) are a novel and unique crystalline porous organic polymers formed by the reversible condensation of building units containing light elements and linked by strong covalent bonds. Covalent organic frameworks consist of linkers (building units) and chemical bonds formed between two building units. By carefully selecting the appropriate linkers and bonds, it is possible to create covalent organic frameworks with distinct features. This work provides a concise overview of covalent organic frameworks, including their structural, surface, optical, and electronic properties. The preparation strategies most commonly employed for COFs are also presented, along with relevant examples. The potential applications of covalent frameworks in various fields such as: photocatalysis, medicine, gas separation and storage, photovoltaics and sensors are also discussed, highlighting the need for further development of this important class of materials.

Keywords: covalent organic frameworks, photocatalysis, porous materials, synthesis methods

Słowa kluczowe: kowalencyjne szkielety organiczne, fotokataliza, materiały porowate, metody syntezy

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

BD	–benzydyna
BDBA	–kwas 1,4-benzenodiboronowy
COF	–kwalencyjne szkielety organiczne
DABD	–dichlorowodrek benzenotolu
DMTP	–2,5-dimetylobenzo-1,4-karboksyaldehyd
Pa	–2,5-dimetylo-p-fenylodiamina
Pa-1	–parafenylodiamina
PMDA	–bezwodnik piromelitowy
PTCDA	–dibezwodnik peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowy
TAPT	–1,3,5-tris(4-aminofenylo)triazyna
TFPT	–1,3,5-tris-(4-formylofenylo)triazyna
Tp	–1,3,5-triformylofloroglucinol
TPB	–1,3,5-tris(4-aminofenylo)benzen
TPT-CHO	–2,4,6-tris(4-formylofenoksy)-1,3,5-triazyna

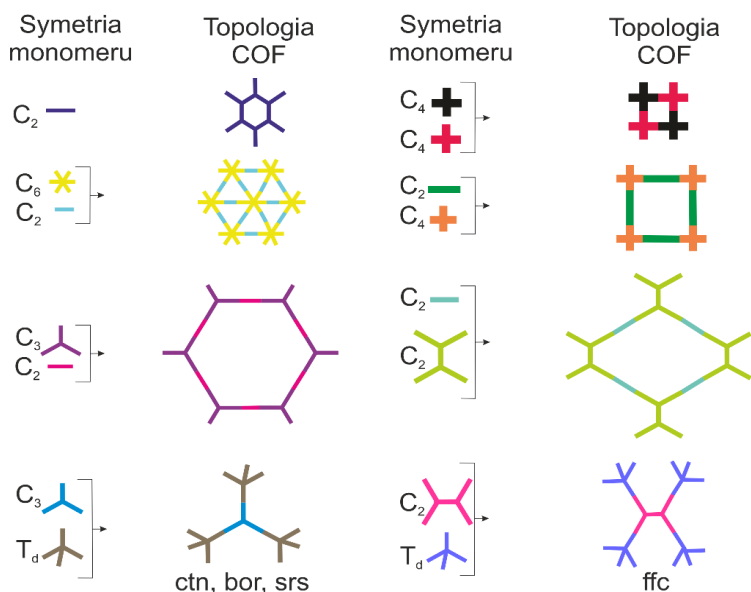
WPROWADZENIE

Kowalencyjne szkielety organiczne (COF) zostały po raz pierwszy opisane w 2005 roku przez Cote i in. [1] jako nowe i unikalne krystaliczne porowate polimery organiczne wytwarzane w procesie odwracalnej kondensacji jednostek budulcowych zawierających lekkie pierwiastki i połączonych silnymi wiązaniami kowalencyjnymi [1]. Od tego czasu opracowano różne metody syntezy, które umożliwiły otrzymanie wielu nowych typów tych krystalicznych polimerów porowatych posiadających dwu- lub trójwymiarową strukturę [2]. Kowalencyjne szkielety organiczne, ze względu na swoje unikalne właściwości takie jak duża różnorodność strukturalna, dobra stabilność, rozwinięta powierzchnia właściwa i duża porowatość wykazują wyjątkowy potencjał do zastosowania w różnych dziedzinach takich jak: magazynowanie energii [3], fotokataliza [4], elektrokataliza [5], magazynowanie i separacja gazów [6], medycyna [7], separacja membranowa [8], czujniki [9], ogniwa słoneczne [10]. Ponadto w celu dalszego rozszerzenia właściwości i możliwości aplikacyjnych COF-y są często łączone z innymi materiałami, takimi jak: nanocząstki metali [11,12], tlenki metali [13,14], grafen [15], kropki kwantowe [16], szkielety metaloorganiczne [17], polimery przewodzące [18,19].

Niniejsza praca ma na celu przedstawienie krótkiej charakterystyki kowalencyjnych szkieletów organicznych, w tym ich głównych właściwości strukturalnych, powierzchniowych, optycznych i elektronicznych. Przedstawione zostały najczęściej stosowane strategie preparatyki COF-ów wraz z wyszczególnieniem ich zalet i ograniczeń. Omówiono również najważniejsze obszary zastosowania kowalencyjnych szkieletów wskazując jednocześnie na konieczność dalszego rozwoju tej interesującej grupy materiałów.

1. Budowa i właściwości kowalencyjnych szkieletów organicznych

Kowalencyjne szkielety organiczne składają się z łączników (jednostek budulcowych) oraz wiązań chemicznych utworzonych pomiędzy dwoma jednostkami budulcowymi np. B—O, C=C, B—N, C=N. Dobór odpowiednich łączników i wiązań pozwala otrzymać kowalencyjne szkielety organiczne charakteryzujące się różnymi właściwościami. Typ zastosowanego łącznika ma wpływ na rozmiar porów i geometrię COF-ów, natomiast stabilność i krystaliczność kowalencyjnych szkieletów organicznych jest zależna od typów wiązań chemicznych [20]. Kowalencyjne szkielety organiczne o różnych topologiach można uzyskać poprzez połączenie bloków budulcowych o odmiennej symetrii i strukturze przestrzennej (Rysunek 1) [21]. Ponadto wiązania chemiczne utworzone pomiędzy blokami budulcowymi COF-ów mogą zostać przekształcone w procesie modyfikacji post-syntetycznej w celu uzyskania bardziej stabilnych struktur i rozszerzenia możliwości aplikacyjnych tych materiałów [22]. Yaghi i współpracownicy [23] otrzymali COF-y zawierające w swojej strukturze wiązania amidowe poprzez przekształcenie wiązania iminowego w bardziej stabilne wiązanie amidowe w łagodnych warunkach utleniających. Tak otrzymane produkty zachowały podstawową budowę topologiczną, krystaliczność i właściwości porów [23]. Li i in. [24] opisali strategię, która pozwala na przekształcenie odwracalnych wiązań iminowych COF-ów w trwalsze nieodwracalne wiązania chinolonowe poprzez reakcję Povarova [24].



Rysunek 1. Podstawowe typy topologii COF (na podstawie [21])

Figure 1. Basic types of COF topology (based on [21])

Nazewnictwo kowalencyjnych szkieletów organicznych nie zostało ściśle usystematyzowane i w dużej mierze zależy od kultury pracy konkretnych zespołów badawczych [25,26]. Znaczna część nazw COF-ów pochodzi od połączenia skrótów oznaczających tworzące je monomery. Przykładowo COF TpPa-1 powstaje poprzez połączenie 2,4,6- triformylofloroglucynolu (Tp) oraz parafenyldiaminy (Pa-1) [27]. Podobnie jest w przypadku kowalencyjnego szkieletu organicznego TAPB-TTB, powstałego przez polikondensację 1,3,5-tris(4-aminofenylo)benzenu (TAPB) oraz 4,4',4''-(1,3,5-triazyno-2,4,6-triyl)tribenzaldehydu (TTB) [28]. Innym sposobem tworzenia nazw kowalencyjnych szkieletów organicznych są oznaczenia powstałe przez dodanie określonego numeru do skrótu COF-a, na przykład COF-5 czy COF-108. Numery obecne w nazwach COF-ów mogą oznaczać kolejność otrzymania związku COF, ale również mogą zależeć od założeń danej grupy badawczej i określać numer serii lub konkretnej próbki. Próbę usystematyzowania nazewnictwa COF-ów podjął w swojej książce profesor Omar Yaghi [29]. Jednakże wciąż potrzebne są dalsze wysiłki mające na celu ustandaryzowanie nazewnictwa tej dynamicznie rozwijającej się z grupy związków, aby uniknąć publikowania tych samych materiałów COF pod różnymi nazwami [25].

Kowalencyjne szkielety organiczne charakteryzują się unikalną kombinacją interesujących właściwości niespotykaną w przypadku innych materiałów, co sprawia, że mogą one znaleźć zastosowanie w wielu różnych dziedzinach życia [30]. Poniżej przedstawiono najważniejsze cechy COF-ów.

- **Duża powierzchnia właściwa i porowatość.** Wysoce porowata struktura i rozwinięta powierzchnia właściwa COF-ów (najczęściej w zakresie od kilku

setek do kilku tysięcy $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pozwalają na szybką dyfuzję ładunków do powierzchni i opóźnienie rekombinacji elektron-dziura. Ponadto możliwość dostosowania rozmiaru i kształtu porów, a także odpowiednia funkcjonalizacja powierzchni pozwalają na wprowadzenie do struktury COF-ów różnych cząstek i cząsteczek w celu otrzymania układów hybrydowych opartych na kowalencyjnych szkieletach organicznych [31–33]. Inne materiały porowate takie jak zeolity charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą zbliżoną do powierzchni COF-ów, jednakże posiadają mniej zróżnicowany rozmiar porów (0,1-1 nm) w porównaniu do wielkości porów COF-ów (0,52–6,5 nm) [33,34].

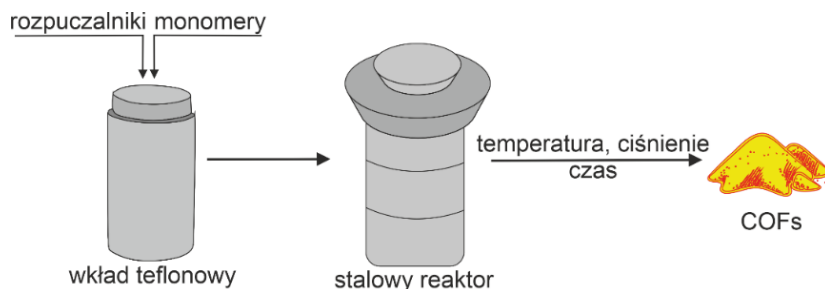
- **Stabilność.** COF-y wykazują wysoką stabilność termiczną i chemiczną ze względu na obecność wiązań kowalencyjnych. Kowalencyjne szkielety organiczne są stabilne w rozpuszczalnikach organicznych, a odpowiedni dobór molekularnych jednostek budulcowych tworzących strukturę COF-ów umożliwia również otrzymanie materiałów stabilnych w zróżnicowanych środowiskach zasadowych, kwasowych, utleniających i redukujących. Ponadto możliwe jest otrzymanie COF-ów odpornych na fotokorozję podczas reakcji fotokatalitycznych [32,35].
- **Różnorodność strukturalna.** Wszechstronne właściwości COF-ów można dostosować poprzez wybór odpowiednich bloków budulcowych przed syntezą. W zależności od pożądaných właściwości i funkcji, COF-y mogą być projektowane na trzech poziomach strukturalnych: (a) projektowanie porów, (b) projektowanie szkieletu organicznego lub (c) komplementarne projektowanie porów i szkieletu [30].
- **Krystaliczność.** Jest to cecha, która odróżnia kowalencyjne szkielety organiczne od innych polimerów organicznych [36]. Struktura krystaliczna COF-ów ułatwia transport i zmniejsza szybkość rekombinacji nośników ładunku. Ponadto możliwe jest wprowadzenie grup funkcyjnych do struktury kowalencyjnych szkieletów organicznych w wysoce uporządkowany i kontrolowany sposób. Pozwala to na określenie zależności pomiędzy strukturą i właściwościami oraz charakterystykę otrzymanego materiału za pomocą technik dyfrakcyjnych [35,37].
- **Niska gęstość.** COF-y zbudowane są z lekkich pierwiastków (C, B, O, N, S), co powoduje że charakteryzują się najniższymi wartościami gęstości i najwyższą wydajnością grawimetryczną wśród różnych materiałów porowatych [30,38]. Kowalencyjne szkielety organiczne mogą posiadać bardzo niską gęstość równą $0,17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [33], podczas gdy gęstość nieorganicznych materiałów porowatych - zeolitów mieści się zazwyczaj w zakresie $2\text{--}2,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [39].

2. Metody syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych

2.1. Metoda solwotermalna

Synteza solwotermalna jest najczęściej stosowaną techniką wytwarzania kowalencyjnych szkieletów organicznych [2]. Pierwszy etap procesu solwotermalnego

obejmuje umieszczenie monomerów COF-a oraz rozpuszczalnika w zamkniętym naczyniu (Rysunek 2). Wybór odpowiedniego rozpuszczalnika ma kluczowe znaczenie dla zwiększenia rozpuszczalności monomerów. COF-y są najczęściej otrzymywane w obecności mieszaniny dwóch różnych rozpuszczalników i katalizatora kwasowego. W kolejnym etapie mieszanina poddawana jest kilku cyklom zamrażania – odpompowania – rozmrażania w celu odgazowania rozpuszczalnika, następnie układ reakcyjny jest ogrzewany w określonej temperaturze (najczęściej w zakresie od 80 do 120°C) w czasie od 2 do 9 dni. Przykładami COF-ów otrzymanymi w temperaturze 80°C są kowalencyjne szkielety organiczne zawierające wiązanie B–O: COF-6, COF-8, COF-10, COF-102, COF-103, COF-105 oraz COF-108 [1,40,41]. Natomiast większość kowalencyjnych szkieletów organicznych zawierających w swojej strukturze wiązanie C=N powstaje w temperaturze 120°C [42]. Końcowe etapy procesu solwotermalnego obejmują separację i przemywanie otrzymanych proszków, a następnie suszenie próżniowe. Pierwsze COF-y otrzymane tą metodą to COF-1 oraz COF-5 opisane przez Cote i in. [43]. Od tego czasu, poprzez dobór odpowiednich rodzajów monomerów i warunków reakcji solwotermalnej otrzymano wiele różnych typów kowalencyjnych szkieletów organicznych. Na wydajność reakcji i krystaliczność otrzymanych COF-ów mają wpływ zastosowanie parametry procesu solwotermalnego m.in. ciśnienie panujące wewnątrz zamkniętego naczynia, temperatura i czas reakcji, stosunek objętościowy mieszaniny rozpuszczalników, jak również ilość wprowadzonego katalizatora [44–46]. Pomimo że metoda solwotermalna jest powszechnie stosowana do syntezy COF-ów i pozwala na otrzymywanie produktów o dobrej jakości, posiada też pewne wady. Główne ograniczenia tej metody to trudne skalowanie syntezy do zastosowań przemysłowych ze względu na wysoką temperaturę i podwyższone ciśnienie procesu oraz mała szybkość reakcji otrzymywania wielu typów COF-ów [47,48].



Rysunek 2. Schemat syntezy COF metodą solwotermalną
Figure 2. Scheme of COF synthesis by solvothermal method

2.2. Metoda sonochemiczna

Popularną metodą syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych jest metoda sonochemiczna. Wykorzystuje ona działanie ultradźwięków jako źródła energii, które inicjuje reakcję chemiczną (Rysunek 3). Zastosowanie metody ultradźwiękowej pozwala na osiągnięcie warunków syntezy, które trudno jest uzyskać w konwencjonalny

sposób, pozwala również na osiągnięcie wysokiej wydajności syntezy oraz jest efektywniejsza energetycznie w porównaniu do najczęściej wykorzystywanych syntez solwotermalnych. Sonochemiczne metody syntezy polegają na wytwarzaniu przez ultradźwięki w rozpuszczalniku tak zwanych pęcherzyków kawitacyjnych. Struktury te charakteryzują się krótkim czasem trwania i ulegają gwałtownym zapaściom, wytwarzając miejscowo wysokie temperatury rzędu 5000 K, którym towarzyszy wysokie ciśnienie wynoszące nawet $1 \cdot 10^8$ Pa. Dodatkowo gwałtowne różnice temperatur powstające w wyniku zapadania się pęcherzyków kawitacyjnych wspomagają formowanie się struktury krystalicznej COF [49]. Sonochemiczną metodę syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych wykorzystał zespół Tanga [50], który zastosował tę metodę do syntezy COF-1 oraz COF-5 [50]. Natomiast zespół pod kierownictwem Shi-Xian Gan [51] otrzymał COF-y o strukturze nanoarkuszy, które wykazywały aktywność w reakcji fotodegradacji błękitu metylowego w fazie wodnej [51].



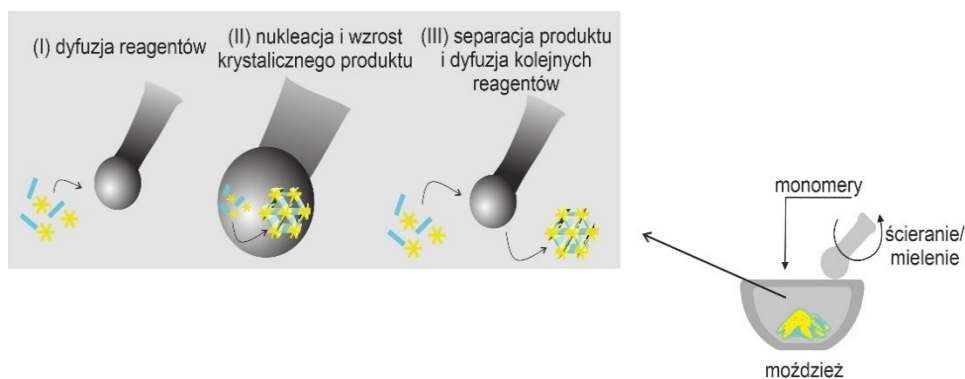
Rysunek 3. Schemat syntezy COF metodą sonochemiczną

Figure 3. Scheme of COF synthesis by sonochemical method

2.3. Metoda mechanochemiczna

Mechanochemiczne metody syntezy opierają się na inicjacji reakcji chemicznych oraz przemian fizykochemicznych poprzez działanie siły mechanicznej tarcia, ścierania czy też mielenia. W metodach tych wykorzystuje się różnego rodzaju narzędzia, takie jak młyny kulowe, miksery, walce czy nawet siłę ludzkich rąk z użyciem moździerza i tłuczka (Rysunek 4). Synteza mechanochemiczna jest przykładem sposobu wytwarzania materiałów zgodnie z zasadami zielonej chemii. Metoda ta jest szybka, bezpieczna, energooszczędna, a przede wszystkim ogranicza, bądź całkowicie eliminuje konieczność stosowania rozpuszczalników organicznych, które są szeroko wykorzystywane w innych metodach syntezy. Jednakże często stosowane są również warianty syntezy mechanochemicznej, w których używane są minimalne ilości rozpuszczalnika organicznego lub cieczy jonowych, aby wspomóc lub umożliwić syntezę pożądaných materiałów. Przebieg syntezy mechanochemicznej jest powszechnie przedstawiany w trzech krokach: (i) dyfuzja reagentów w układzie (powierzchnia tłuczka, młyna itp.) i inicjacja reakcji chemicznej; (ii) nukleacja i wzrost krystalicznego produktu; (iii) separacja produktu i poddanie działaniom sił mechanicznych nowej porcji reagentów [52]. Mechanochemiczne podejście jest chętnie stosowane w syntezie kowalencyjnych szkieletów organicznych. Zespół Normanda Brown [53] wykorzystał

młyn miksujący do syntezy iminowego COF-a DMTP-TPB, który zastosowano do wychwytywania jodu. Badacze zastosowali metodę syntezy mechanochemicznej wspomaganą popularnymi rozpuszczalnikami organicznymi oraz wykazali jak warunki syntezy wpływają na stopień krystaliczności kowalencyjnego szkieletu organicznego [53]. Zespół Emmerlinga [54] również wykorzystał młyn miksujący przy syntezie mechanochemicznej wspomaganą rozpuszczalnikiem do syntezy COF-ów w celu zbadania mechanizmu syntezy oraz roli, jaką odgrywa w niej rozpuszczalnik [54]. Metoda mechanochemiczna została również z powodzeniem zaimplementowana do syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych typu TpPa-1, TpPa-2 oraz TpBD, przez zespół kierowany przez Biswal [55]. Otrzymane materiały zostały uzyskane z wykorzystaniem moździerza oraz tłuczka i posiadały strukturę eksfoliowanego grafenu, w odróżnieniu od ich odpowiedników otrzymanych metodą solwotermalną, które charakteryzowały się strukturą przypominającą kwiaty [55].



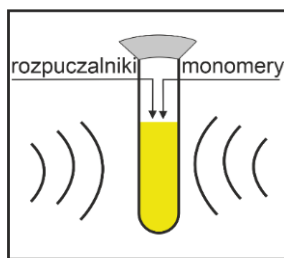
Rysunek 4. Schemat syntezy COF metodą mechanochemiczną
Figure 4. Scheme of COF synthesis by mechanochemical method

2.4. Metoda jonotermalna

Synteza jonotermalna opiera się na zastąpieniu tradycyjnych rozpuszczalników cieczami jonowymi. Roztopione sole organiczne lub nieorganiczne pełnią funkcję zarówno rozpuszczalnika, reagentów jak i katalizatora. Metoda ta jest chętnie stosowana, co związane jest z właściwościami cieczy jonowych, takimi jak bezpieczeństwo stosowania, niska prężność par, dobra rozpuszczalność zarówno związków organicznych jak i nieorganicznych oraz łatwość modyfikacji ich struktury i właściwości [56]. Jonotermalna metoda syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych jest często dużo bardziej wydajna, krótsza oraz mniej energochłonna w porównaniu do metody solwotermalnej. Jonotermalna synteza została wykorzystana przez Maschita i innych [57] do otrzymania kowalencyjnych szkieletów organicznych typu TAPB-PMDA oraz TAPB-PTCDA. Jako środowisko reakcji zastosowano stopioną sól $ZnCl_2$, co sprawiło, że reakcja trwała jedynie dziesięć godzin. Dla porównania otrzymanie tego samego materiału metodą solwotermalną zajęło pięć dni [57]. Guan i inni [58] otrzymali serię trójwymiarowych kowalencyjnych szkieletów organicznych z medium reakcji w postaci 1-butylo-3-metyloimidazolio bis((trifluorometylo)sulfonylo)imidku. Czas syntezy tych materiałów wynosił jedynie 12 godzin, reakcję przeprowadzono w temperaturze pokojowej [58].

2.5. Metoda mikrofalowa

Wykorzystanie mikrofal w syntezie COF-ów opiera się na interakcji promieniowania mikrofalowego z układem reakcyjnym w wyniku czego ulega on ogrzaniu, a energia dostarczona w postaci mikrofal inicjuje, bądź przyspiesza reakcję pomiędzy monomerami (Rysunek 5). Metody mikrofalowe posiadają wiele zalet takich jak: wysoka wydajność syntezy, otrzymywanie produktów o dużej czystości i jednorodności, krótszy czas trwania reakcji w porównaniu z innymi metodami, duża kontrola nad warunkami reakcji, czy niskie zużycie energii. Ponadto kowalencyjne szkielety organiczne syntezowane metodą mikrofalową często wykazują zwiększony stopień krystaliczności niż w przypadku stosowania innych metod syntezy [59]. Mikrofałe mogą również stanowić wsparcie dla innych metod, solwotermalnej, bądź jonotermalnej. Zespół Ritchie [60] dokonał porównania syntezy mikrofalowej oraz solwotermalnej na przykładzie otrzymywania COF-5. Wykazano, że zastosowanie mikrofal powoduje znaczne skrócenie czasu reakcji z 72 h (dla metody solwotermalnej) do jedynie 20 minut w przypadku metody mikrofalowej. Ponadto morfologia oraz powierzchnia właściwa materiałów były bardzo zbliżone, jednak w przypadku zastosowania mikrofal uzyskano kryształy o mniejszych rozmiarach [60].



reaktor mikrofalowy

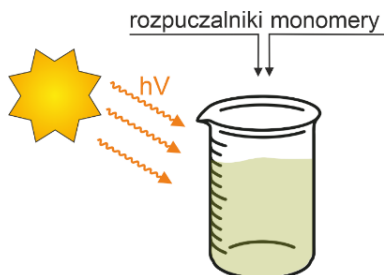
Rysunek 5. Schemat syntezy COF metodą mikrofalową

Figure 5. Scheme of COF synthesis by microwave method

2.6. Metoda fotochemiczna

Fotochemiczna metoda syntezy COF-ów opiera się na wykorzystaniu promieniowania elektromagnetycznego do inicjacji reakcji chemicznej pomiędzy linkerami w celu wytworzenia struktury kowalencyjnych szkieletów organicznych (Rysunek 6). Tego typu podejście wymaga zastosowania jednak związków, które będą spełniały funkcję katalizatorów reakcji. Synteza fotochemiczna jest najczęściej przeprowadzana z wykorzystaniem lamp LED emitujących promieniowanie o określonej długości fali, jednak znane są również doniesienia literaturowe, w których z powodzeniem dokonano syntezy COF-ów metodą fotochemiczną z wykorzystaniem promieniowania słonecznego [61]. Metodę fotochemiczną zastosował m.in. chiński zespół naukowców pod kierownictwem Wu [62]. Jako źródło promieniowania wykorzystane zostało światło słoneczne, natomiast rolę katalizatora reakcji pełniła TBA-eozyna Y. Otrzymany COF LZU-191 (COF DABD-TFPT) został zastosowany w reakcji fotokatalizacyjnego utleniania siarczku metylofenylowego [62]. Kim i inni [63] za pomocą metody fotochemicznej otrzymali COF-5 o unikalnej morfologii jeżowca morskiego.

Źródłem promieniowania była lampa rtęciowa emitująca promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu długości fal 325-580 nm oraz lampa ksenonowa, której zakres emitowanego promieniowania wynosił 200-650 nm. W tym przypadku reakcję przeprowadzono jedynie z wykorzystaniem naświetlania, bez udziału dodatkowych katalizatorów [63].







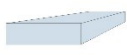




Rysunek 6. Schemat syntezy COF metodą fotochemiczną

Figure 6. Scheme of COF synthesis by photochemical method

2.7. Inne metody syntezy

Oprócz wyżej opisanych i przedstawionych na Rysunku 7 najczęściej stosowanych metod syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych znane są również mniej spotykane techniki stosowane przez nieliczne grono naukowców. Jedną z tego typu metod jest synteza z wykorzystaniem wiązki elektronów. Zhang i inni [64] zsyntezowali za pomocą wiązki elektronów COF-1. Cały proces został przeprowadzony w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym. Osiągnięto wysoką wydajność syntezy COF (ponad 90%), otrzymany materiał odznaczał się również dużą czystością [64]. Inną metodą jest konwersja wspomagana parowo zastosowana przez zespół pod kierownictwem Medina [65] do otrzymania COF-5 oraz BDT-COF. Takie podejście do syntezy COF-ów zakłada osadzenie na podłożu ich prekursorów w postaci warstwy wysuszonego żelu lub niewielkiej ilości roztworu. Reakcja zachodzi poprzez poddawanie osadzonych prekursorów działaniu par rozpuszczalnika oraz ewentualnych środków modulujących strukturę. Dzięki temu otrzymywane są cienkie, jednorodne arkusze kowalencyjnych szkieletów organicznych [65]. Możliwa jest również synteza kowalencyjnych szkieletów organicznych poprzez reakcję bezpośrednią na powierzchni matrycy. Dienstmaier i inni [66] osadzili na powierzchni grafitowej prekursor, który pod wpływem temperatury uległ samokondensacji. Produktem był COF-1 w postaci dwuwymiarowych pojedynczych warstw [66]. Istnieją również metody syntezy COF-ów oparte o zasady chemii przepływowej. Zespół pod kierownictwem Peng [67] zaprojektował syntezę kowalencyjnych szkieletów organicznych w reaktorze przepływowym. Otrzymane w ten sposób materiały TpPa-1 oraz COF-LZU-1 charakteryzowały się wysokim stopniem krystaliczności, stabilnością w środowisku wodnym oraz dużą porowatością [67].

Metody syntezy				
mechanochemiczna  TPBD arkusze 2D  TPBD kwiatopodobne	solwotermalna  TpDAAQ, TFP-PPDA kwiatopodobne  TAPP DHNDA nanowłókna	mikrofalowa  TAPB-TNV sfery  TAPB-TNV tuby	ultradźwiękowa  Tp-TAPM arkusze 2D  TAPT-TFPA prostokąty	fotochemiczna  BDDBA-HHTP jeżowcopodobne
Parametry syntezy wpływające na morfologię				
ciśnienie	rodzaj rozpuszczalnika	czas syntezy	modulator	
obecność katalizatora	temperatura	rodzaj monomerów	surfaktant	

Rysunek 7. Zestawienie głównych metod syntezy COF-ów wraz z przykładami morfologii otrzymanych materiałów

Figure 7. A summary of the main synthesis methods of COFs with the examples of the obtained materials

3. Zastosowanie kowalencyjnych szkieletów organicznych

3.1. Fotokataliza

Od czasu pierwszego doniesienia o możliwości zastosowania TiO_2 jako fotokatalizatora [68], zbadano wiele fotoaktywnych półprzewodników. Jednakże efektywność działania tych fotokatalizatorów, zwłaszcza pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego, nie spełnia wymogów komercjalizacji [69,70]. W ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie kowalencyjnymi szkieletami organicznymi, które mogłyby być szczególnie użyteczne jako fotokatalizatory ze względu na swoje właściwości takie jak: rozwinięta powierzchnia właściwa, duża porowatość, krystaliczność, niska gęstość, stabilność oraz możliwość modyfikacji struktury. Nieograniczona dostępność jednostek budulcowych COF-ów o różnych rozmiarach, kształtach i składzie chemicznym pozwala na uzyskanie odpowiedniej struktury i właściwości pożądaných w reakcjach fotokatalitycznych, takich jak absorpcja w zakresie światła widzialnego, odpowiednia szerokość pasma wzbronionego oraz zdolność do efektywnej separacji i transferu nośników ładunku [71,72]. Ponadto inną strategią zwiększenia zakresu absorpcji światła i opóźnienia rekombinacji fotogenerowanych nośników ładunku jest modyfikacja kowalencyjnych szkieletów za pomocą metali, takich jak na przykład: Cu, Pt, Pd, Ni, Co. W celu wytworzenia układów hybrydowych typu metal/COF można zastosować zarówno metody budowania od podstaw (bottom-up) takie jak technika solwotermalna, mikrofalowa lub mechanochemiczna, jak również metody post-syntetyczne z wykorzystaniem techniki impregnacji lub hydrotermalnej [20,73]. W 2014 roku Lotsch i in. [74] opisali po raz pierwszy możliwość wykorzystania fotokatalizatorów opartych na COF-ach do fotokatalitycznej produkcji wodoru z wody. Badacze otrzymali krystaliczny TFPT-COF,

w którym bloki budulcowe były połączone za pomocą wiązania hydrazonowego. Efektywność wydzielania wodoru z wodnego roztworu trietanolaminy w obecności tego COF i nanocząstek platyny jako kokatalizatora wynosiła $1970 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ [74]. Badania te otworzyły nowy obszar w dziedzinie fotokatalizy i zapoczątkowały rozwój innych fotokatalizatorów na bazie COF-ów. W Tabeli 1 przedstawiono przykłady zastosowania COF-ów w różnych reakcjach fotokatalitycznych takich jak produkcja wodoru, redukcja CO_2 oraz degradacja zanieczyszczeń i leków. Wang i in. [75] opracowali COF oparty na grupie funkcyjnej benzobis(sulfonu benzotiofenu), który wykazywał dobrą aktywność fotokatalityczną ($10,1 \text{ mmol h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) w obecności nanocząstek platyny pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Ponadto wprowadzenie barwnika do wnętrza mezoporów tego COF-a spowodowało dalsze zwiększenie efektywności produkcji wodoru ($16,3 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) [75]. Lv i in. [76] otrzymali kowalencyjne szkielety organiczne o strukturze przypominającej nitki oraz wstęgi w wyniku reakcji 1,3,5-triformylofloroglucynolu i melaminy z wykorzystaniem procesu mielenia w młynie kulowym w temperaturze otoczenia. Wykazano, że struktura COF przypominająca wstęgi miała wpływ na bardziej efektywną separację i transport nośników ładunków i tym samym większą aktywność fotokatalityczną niż w przypadku COF-a o morfologii w kształcie nitek [76]. Deng i in. [11] opracowali COF modyfikowany grupami tiolowymi w celu wprowadzenia klastrów złota do wnętrza porów COF-a. Otrzymane fotokatalizatory typu COF/Au wykazywały podwyższoną efektywność w reakcji fotodegradacji bisfenolu A pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego ze względu na zwiększoną efektywność separacji nośników ładunku [11].

Tabela 1. Przykładowe fotokatalizatory oparte na kowalencyjnych szkieletach organicznych
Table 1. Examples of covalent organic frameworks-based photocatalysts

Typ fotokatalizatora	Metoda otrzymywania COF	Typ reakcji fotokatalitycznej	Źródło promieniowania	Aktywność fotokatalityczna	Literatura
TpPa-2 COF/Ni(OH) ₂	solwotermalna	produkcja H ₂	lampa Xe, 300 W, 420 nm	$1896 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	[77]
TpPa-1- COF/MoS ₂	solwotermalna	produkcja H ₂	lampa Xe, 300 W, 420 nm	$5585 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	[78]
N ₃ -COF/Pt	solwotermalna	produkcja H ₂	lampa Xe, 300 W, 420 nm	$1703 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	[79]
Ni-TpBpy COF	solwotermalna	redukcja CO ₂	lampa Xe, 300 W, 420 nm	$811,4 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ CO	[80]
Re-COF	solwotermalna	redukcja CO ₂	lampa Xe, 225 W, 420 nm	$750 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ CO	[81]
TpMa COF	mechano- chemiczna	degradacja fenolu	lampa Xe, 225 W, 400 nm	100% po 60 min	[76]
COF-909(Cu)	solwotermalna	degradacja sulfametoksa- zolu	diody LED, 50 W, 410 nm	98% po 30 min	[82]

3.2. Medycyna

Ze względu na swoje unikalne właściwości, takie jak niska toksyczność, rozwinięta powierzchnia właściwa, niska gęstość, wysoka biokompatybilność oraz duża wytrzymałość mechaniczna kowalencyjne szkielety organiczne znajdują zastosowanie również w medycynie. Interesującym zastosowaniem COF-ów w medycynie jest dostarczanie leków. Jedną ze strategii jest takie projektowanie kowalencyjnych szkieletów organicznych, aby ulegały one degradacji w danym okresie czasu i uwalniały substancje aktywne. COF-y oparte o kwasy boronowe są niestabilne w układach wodnych i możliwe jest takie zaprojektowanie tego typu kowalencyjnych szkieletów organicznych, aby ulegały degradacji i uwalniały substancje aktywne w określonym miejscu w organizmie. Innym przykładem tego typu materiałów są PI-COF-4 oraz PI-COF-5, otrzymane przez Fang i innych [83]. Materiały te zostały wykorzystane jako nośniki ibuprofenu adsorbowanego powierzchniowo w porach COF-ów. Wyniki badań uwalniania leku w środowisku symulującym wnętrze organizmu ($\text{pH}=7,4$) wykazały, że ponad 90% ibuprofenu uległo desorpcji po upływie 6 dni, przemieszczając się do badanego układu [83]. Li i inni [84] wytworzyli klatkowy kowalencyjny szkielet organiczny COF-TT. Materiał został wykorzystany do dostarczania ibuprofenu, 5-fluorouracylu (lek przeciwnowotworowy) oraz katroprylu (lek stosowany przy niektórych chorobach serca). Leki zostały zaadsorbowane na rozwiniętej powierzchni właściwej COF-ów, poprzez umieszczenie materiału w odpowiednio przygotowanych roztworach substancji aktywnych. Uwalnianie leków zbadano w warunkach symulujących wnętrze organizmu ($\text{pH}=7,4$). Zarówno ibuprofen, 5-fluorouracyl oraz katropryl zostały uwolnione w ponad 90% po upływie zaledwie 52 godzin [84]. Kolejnym przykładem materiału stosowanego do dostarczania leków jest DT-COF, wykorzystany przez Akyuz [85] do transportowania karbolatyny - leku przeciw nowotworowi piersi. Uwalnianie substancji aktywnej zostało zbadane zarówno w $\text{pH} = 7,4$ (środowisko zdrowej komórki), jak i $\text{pH} = 5$ (środowisko typowe dla komórek nowotworowych). Gdy pH układu osiągało wartość 5, zachodziło gwałtowne uwalnianie karbolatyny z COF-a do otoczenia [85]. Bai i inni [86] wykorzystali PI-3-COF oraz PI-2-COF jako nośniki 5-fluorouracylu, osiągając znakomite wyniki ilości zaadsorbowanego na powierzchni COF-a leku, stabilności układu w środowisku wodnym oraz zdolności do całkowitego uwolnienia substancji aktywnej po 3 dniach [86].

Kowalencyjne szkielety organiczne mają również potencjał do zastosowań w terapii fotodynamicznej. Chen i inni [87] wytworzyli kowalencyjne szkielety organiczne na matrycy węglowych kropek kwantowych modyfikowanych powierzchniowo za pomocą linkera. Materiały te zostały zmodyfikowane za pomocą glikolu polietylenowego, zachowując przy tym wysoki stopień krystaliczności i dużą intensywność fotoluminescencji, zyskując zwiększoną stabilność oraz dyspersyjność w badanym układzie (CCOF-1@PEG oraz CCOF-2@PEG). Modyfikowane COF-y pod wpływem promieniowania wytwarzały reaktywne formy tlenu oraz adsorbowały się na komórkach rakowych, co zwiększyło skuteczność tych materiałów w terapii fotodynamicznej [87]. Zhang i inni [88] wykorzystali w terapii fotodynamicznej nanometryczny COF-909. Materiał ten był zdolny do wytwarzania reaktywnych form tlenu *in vivo* w komórkach nowotworowych linii CT26. Zbadano również toksyczność COF-909 na zdrowych organizmach myszy, wykazując praktyczny brak toksyczności materiału na prawidłowo rozwijające się komórki [88]. Terapia fotodynamiczna może być również łączona z innymi technikami przeciwnowotworowymi, takimi jak wzmacnianie antynowotworowej odpowiedzi immunologicznej. Yang i inni [89] wy-

korzystali COF-606 w terapii fotodynamicznej raka piersi na modelu myszy. Materiał okazał się mieć bardzo wysoką stabilność oraz zdolność do generowania reaktywnych form tlenu. Dodatkowo zastosowanie COF-606 w terapii fotodynamicznej powodowało aktywację immunogenicznej śmierci komórek rakowych oraz wzmocnienie odpowiedzi układu odpornościowego przeciwko nowotworowi [89]. Kowalencyjne szkielety organiczne mogą również działać jako wsparcie dla radioterapii nowotworów. Stosuje się je wówczas jako sensybilizatory, czyli substancje, których zadaniem jest uwrażliwienie komórek rakowych na działanie czynników takich jak promieniowanie, ultradźwięki czy inne związki chemiczne. Przykładem zastosowania COF-ów jako radiosensybilizatorów są badania opisane przez Zhou i innych [90], którzy wykorzystali kowalencyjny szkielet organiczny zawierający w swojej strukturze jod. O ile znane jest wykorzystanie związków jodu jako radiosensybilizatorów, zastosowanie COF-ów zwiększyło trwałość oraz czas przebywania związku wewnątrz komórek rakowych. Materiał ten był zdolny do skutecznego przenikania przez błony komórek nowotworowych oraz powodował zwiększenia absorpcji promieniowania, co prowadziło do ich skutecznego uszkodzenia [90]. Zhang i inni [91] opracowali COF-a w kształcie nanomiski, który był nośnikiem dla sonosensybilizującego związku - rózu bengalskiego. Dodatkowo w celu wyeliminowania wpływu sensybilizujących właściwości materiału na zdrowe tkanki, kowalencyjny szkielet organiczny był modyfikowany za pomocą tlenu magnezu. Wówczas po przedostaniu się do komórki rakowej, tlenek magnezu reagował z nadmiernie w niej występującym glutationem (GHS) ulegając rozkładowi, co umożliwiało działanie sensybilizujące osadzonego na COF-ie rózu bengalskiego [91].

Istnieją również kowalencyjne szkielety organiczne oraz materiały o nie oparte wykazujące właściwości antybakteryjne. COF TPDA otrzymany przez Zhang i innych [92] umożliwił degradację komórek bakteryjnych zarówno Gram dodatnich, jak i Gram ujemnych pod wpływem symulowanego promieniowania słonecznego [92]. Zespół pod kierownictwem Liang [93] wykorzystał z kolei kompozyt kowalencyjnego szkieletu organicznego z węglowymi kropkami kwantowymi, który wykazywał właściwości antybakteryjne w stosunku do *E.coli* [93]. Zhang i inni [94] stworzyli kompozyt na bazie COF-a - w porach kowalencyjnego szkieletu organicznego wytworzone zostały nanoklastry złota. Tak opracowany kompozyt wykazywał efektywny transport elektronów oraz skuteczną separację nośników ładunku elektron-dziura. Jego działanie antybakteryjne zostało potwierdzone poprzez degradację bakterii *E.coli* w świetle widzialnym [94].

Ze względu na swe właściwości COF-y mogą być stosowane także jako materiały pomocne przy bioobrazowaniu. Zeng i inni [95] opracowali kowalencyjny szkielet organiczny TPA-COF, który został skutecznie wykorzystany w bioobrazowaniu *in vivo* oraz *in vitro* [95]. Zespół pod kierownictwem Wang [96] opracował kowalencyjny szkielet organiczny TpASH, którego struktura została zmodyfikowana post-syntetycznie za pomocą sondy fluorescencyjnej. Otrzymany materiał TpASH-NPHS został następnie z powodzeniem wykorzystany w bioobrazowaniu na podstawie obecności w układzie H_2S [96].

Tabela 2. Przykłady COF-ów mających zastosowanie w medycynie
Table 2. Examples of COFs applied in medicine

Typ COF-a	Metoda syntezy	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Zastosowanie	Literatura
PICOF-4	solwotermalna	2403	nośnik leków	[83]
PICOF-5		1876		
PI-3-COF	solwotermalna	~1000	nośnik leków	[86]
PI-2-COF		~1700		
COF-909	solwotermalna	2610	terapia fotodynamiczna	[88]
COF-606	solwotermalna	630	terapia fotodynamiczna	[89]
TPDA-COF	solwotermalna	210	materiał antybakteryjny	[92]

3.3. Separacja i magazynowanie gazów

Ze względu na swoje właściwości związane z wysoce rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz porowatością, kowalencyjne szkielety organiczne mogą być również stosowane jako separatory oraz układy magazynujące różnego rodzaju gazy. Ponadto obecność heteroatomów w budowie COF-ów, ma duży wpływ na sorpcję różnych substancji. Li i inni [97] wykorzystali do przechowywania dwutlenku węgla ACOF-1, który posiadał liczne mikropory, rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz liczne atomy azotu w strukturze. Materiał ten wykazywał właściwości adsorpcyjne w kierunku CO₂. Dodatkowo adsorpcja dwutlenku węgla była skuteczniejsza niż w przypadku innych znanych COF-ów np. COF-5 [97]. Zespół kierowany przez Yu [98] zsyntezował COF pCTF-1 z wykorzystaniem P₂O₅ jako katalizatora. Materiał ten posiadał rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz wykazywał dużą sorpcję CO₂ oraz H₂, nawet w niskich ciśnieniach, przewyższając właściwości sorpcyjne innych, podobnych materiałów [98]. Kowalencyjne szkielety organiczne wykazują również selektywność względem niektórych gazów. Przykładowo COF-TpAzo został wykorzystany przez Ge i innych [99] do separacji mieszaniny CO₂ oraz N₂. Badany COF charakteryzował się dużą selektywnością względem dwutlenku węgla, a niską dla azotu. Dodatkowo badany materiał wykazywał właściwości adsorpcyjne względem metanu oraz wodoru [99]. Zespół kierowany przez Fan [100] opracował membranę składającą się z dwóch kowalencyjnych szkieletów organicznych ACOF-1 oraz COF-LZU1. Taka dwuelementowa membrana wykazywała znacznie większą selektywność w stosunku do wodoru w układach H₂/CO₂, H₂/N₂, oraz H₂/CH₄, aniżeli pojedyncze COF-y. Dodatkowo membrana ta posiadała dużą wytrzymałość termiczną oraz trwałość w procesach długoterminowych [100]. Istnieją również połączenia COF-ów z innymi materiałami polimerowymi, które sprawdzają się jako membrany do separacji gazów. Membranę stanowiącą połączenie COF-5 oraz komercyjnie dostępnego polimeru Pebax-1657 opracowali Duan i inni [101]. Materiał ten wykazywał selektywność w adsorpcji azotu z mieszaniny typu CO₂/N₂ [101].

Metody komputerowe są jednymi z coraz częściej wykorzystywanych metod do badania właściwości COF-ów. Pozwalają one na symulację zdolności materiałów, czy nawet ich kompozytów do adsorpcji gazów. Lan i inni [102] zastosowali metody *in silico* do przewidywania właściwości COF-102 oraz COF-103 domieszkowanych atomami litu.

Zgodnie z obliczeniami komputerowymi tego typu kompozyty mogą wykazywać niemal dwukrotnie większą adsorpcję metanu w porównaniu z czystymi kowalencyjnymi szkieletami organicznymi [102]. Obliczenia komputerowe pozwalają również na przewidywanie właściwości wielu materiałów, których badanie w laboratorium zajęłoby znacznie większą ilość czasu. Altundał i inni [103] wykorzystali metody chemii komputerowej do symulacji właściwości aż 572 kowalencyjnych szkieletów organicznych jako membran do oczyszczania metanu w układach typu CH_4/H_2 , CH_4/N_2 , oraz $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ [103].

3.4. Fotowoltaika

Kowalencyjne szkielety organiczne, ze względu na właściwości skutecznej absorpcji promieniowania elektromagnetycznego mogą być również wykorzystywane w różnego rodzaju ogniwach słonecznych. Dodatkowo zastosowanie COF-ów pozwala na wyeliminowanie stosowania toksycznych materiałów takich jak halogenki ołowiu, które ze względu na swoją skuteczność cieszą się coraz to większą popularnością. Calik i inni [104] opracowali urządzenie fotowoltaiczne z nowatorskim kowalencyjnym szkieletem organicznym opartym na trifenylenie i porfirynie, który w postaci cienkiej, pionowo ułożonej warstwy pełnił funkcję fotoaktywnego łącznika. COF zapewniał również separację nośników ładunku. Wydajność kwantowa tak zaprojektowanego układu wynosiła ponad 30% [104]. Kowalencyjne szkielety organiczne mogą być zarówno nośnikami, jak i modyfikatorami innych materiałów wykorzystywanych jako ogniwa słoneczne. Poliimidowy kowalencyjny szkielet organiczny został wykorzystany przez Chang i innych [105] jako modyfikator fotoelektrody opartej na ditlenku tytanu oraz barwniku N719. Dodatek COF spowodował poprawę właściwości przewodzących elektrody, a efektywność ogniwa wzrosła z 9,05 do 9,93% [105]. Medina i inni [106] zsyntezowali BDT-COF na podłożu polikrystalicznym. Do struktury tego COF-a wprowadzone zostały rozpuszczalne pochodne fulerenów, tworząc przenikające się układy typu gospodarz-gość. Powstały układ posiadał właściwości donorowo-akceptorowe. Wzbudzony za pomocą kwantu promieniowania kowalencyjny szkielet organiczny był dawcą elektronu, natomiast wprowadzone pochodne fulerenów pełniły rolę akceptora. Układ ten uznano za potencjalnie skuteczny do zastosowania w ogniwach słonecznych [106].

Metody chemii komputerowej sprawdzają się również w przewidywaniu właściwości materiałów w ogniwach słonecznych. Kowalencyjny szkielet organiczny, bazujący na chinolinie Q-COF został przedmiotem badań bazujących na metodach chemii komputerowej przeprowadzonych przez Xu i innych [107]. Naukowcy udowodnili, że pojedyncza warstwa Q-COF może mieć charakter półprzewodnika, absorbującego promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni. Przewidywana wydajność konwersji fotoelektrycznej dla tego materiału wynosiła 16,89% [107].

3.5. Czujniki

Kowalencyjne szkielety organiczne mogą zawierać w swej strukturze różnego rodzaju grupy funkcyjne, a dodatkowo ich modyfikacja jest stosunkowo łatwa. Większość COF-ów cechuje się dużą odporowością na szerokie zakresy pH czy temperatur. Ze względu na wyżej wymienione właściwości coraz popularniejszym staje się badanie COF-ów jako potencjalnych czujników chemicznych. Evans i inni [108]

opracowali metodę wytwarzania cienkich warstw COF-ów poprzez natryskiwanie zawieszonych w roztworze materiałów. Tak wytworzone czujniki zbadano pod kątem wykrywania trimetyloaminy- substancji, która jest wskaźnikiem pozwalającym na ocenę stopnia zepsucia mięsa. TP-COF charakteryzował się największą czułością, umożliwił wykrycie 10 ppb trimetyloaminy – jest to stężenie mniejsze niż to dopuszczalne w mięsie uznawanym za świeże [108]. Kowalencyjne szkielety organiczne mogą poprawiać również czułość znanych już materiałów, takich jak zredukowany tlenek grafenu (rGO), stosowany do wykrywania NO₂. Zespół naukowców kierowany przez Choi [109] otrzymał kompozyt składający się z BTA-TAPT COF oraz rGO. Materiał ten wykazywał 2,7 razy większą czułość na NO₂ oraz krótszy czas odpowiedzi, który został zmniejszony z 234 do 32 sekund w stosunku do czystego zredukowanego tlenku grafenu. Dodatkowo kompozyt umożliwił wykrycie tlenu azotu(IV) w temperaturze pokojowej [109]. Kompozyty zawierające COF-y są również stosowane jako czujniki wykrywające różnego rodzaju farmaceutyki. Guo i inni [110] opracowali kompozyt składający się z kowalencyjnego szkieletu organicznego TAPT-TFP COF połączonego z wielościennymi nanorurkami węglowymi sfunkcjonalizowanymi grupami karboksylowymi. Całość została osadzona na elektrodzie z węgla szklanego. Tak przygotowany czujnik był zdolny do równoczesnego wykrywania dopaminy oraz paracetamolu. Co więcej, materiał charakteryzował się dużą powtarzalnością wyników i selektywnością, dzięki temu taki czujnik może również być zastosowany do wykrywania dopaminy oraz paracetamolu w różnego rodzaju lekach zawierających dopaminę czy acetaminofenon [110]. Kowalencyjne szkielety organiczne są również stosowane jako czujniki enzymów. COF-1, zawierający liczne grupy karbonylowe, został zastosowany przez Niu i innych [111], jako elektroda w procesie elektrochemicznego wykrywania acetylocholinoestrazy - enzymu odpowiedzialnego za rozkład acetylocholino (neuroprzekaznik) [111].

UWAGI KOŃCOWE

Mimo że znanych jest wiele metod otrzymywania i potencjalnych zastosowań COF-ów, badania związane z rozwojem kowalencyjnych szkieletów organicznych wciąż są we wczesnym stadium. W porównaniu do innych materiałów porowatych, kowalencyjne szkielety organiczne charakteryzują się większą różnorodnością strukturalną oraz stabilnością, a także wykazują wiele ciekawych właściwości chemicznych i fizycznych wynikających z ich struktury, budowy oraz sposobu wytwarzania. Ponadto kontrolowana modyfikacja monomerów na etapie syntezy, jak również modyfikacja post-syntetyczna COF-ów pozwalają na wprowadzenie do ich struktury cząstek innych materiałów, a także precyzyjne dostosowanie właściwości kowalencyjnych szkieletów organicznych do konkretnych zastosowań. W związku z dużym potencjałem aplikacyjnym tych krystalicznych polimerów porowatych należy prowadzić dalsze prace badawcze w kierunku pełniejszego zrozumienia zależności pomiędzy strukturą i właściwościami COF-ów, a także opracowania metod syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych na większą skalę.

PODZIĘKOWANIE

Autorka dziękuje za wsparcie finansowe w ramach grantu OPUS 21 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (numer umowy: UMO-2021/41/B/ST4/04393).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.P. Côté, H.M. El-Kaderi, H. Furukawa, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12914.
- [2] Y. Li, W. Chen, G. Xing, D. Jiang, L. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 2852.
- [3] Z. Wang, C. Wang, Y. Chen, L. Wei, Z. Wang, C. Wang, Y. Chen, L. Wei, *Adv. Mater. Technol.*, 2023, **8**, 2201828.
- [4] Y.N. Gong, X. Guan, H.L. Jiang, *Coord. Chem. Rev.*, 2023, **475**, 214889.
- [5] Y. Fan, M. Chen, N. Xu, K. Wang, Q. Gao, J. Liang, Y. Liu, *Front. Chem.*, 2022, **10**, 942492.
- [6] M.X. Wu, Y.W. Yang, *Chin. Chem. Lett.*, 2017, **28**, 1135.
- [7] M. Moharramnejad, R.E. Malekshah, Z. Salariyeh, H. Saremi, M. Shahi, A. Ehsani, *Inorg. Chem. Commun.*, 2023, **153**, 110888.
- [8] S. Aydin, C. Altintas, S. Keskin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 21738.
- [9] X. Liu, D. Huang, C. Lai, G. Zeng, L. Qin, H. Wang, H. Yi, B. Li, S. Liu, M. Zhang, R. Deng, Y. Fu, L. Li, W. Xue, S. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 5266.
- [10] C. Wu, Y. Liu, H. Liu, C. Duan, Q. Pan, J. Zhu, F. Hu, X. Ma, T. Jiu, Z. Li, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 10016.
- [11] Y. Deng, Z. Zhang, P. Du, X. Ning, Y. Wang, D. Zhang, J. Liu, S. Zhang, X. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 6082.
- [12] X. Lin, X. Ma, Y. He, S. Li, W. Chen, L. Li, *Chem. Euro. J.*, 2023, e202303505.
- [13] S. Chen, Y. Zhu, D. Xu, W. Peng, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, *Chem. Electro. Chem.*, 2018, **5**, 717.
- [14] C.C. Li, M.Y. Gao, X.J. Sun, H.L. Tang, H. Dong, F.M. Zhang, *Appl. Catal. B*, 2020, **266**, 118586.
- [15] Z. Wang, J. Li, S. Liu, G. Shao, X. Zhao, *Nanoscale*, 2022, **14**, 16944.
- [16] S. Dong, Z. Tan, Q. Chen, G. Huang, L. Wu, J. Bi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, **628**, 573.
- [17] C. Altintas, I. Erucar, S. Keskin, *CrystEngComm.*, 2022, **24**, 7360.
- [18] S. Xiong, F. Lv, N. Yang, Y. Zhang, Z. Li, Y. Wang, J. Chu, R. Zhang, Y. Dang, N. Yan, J. Xu, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, 2022, **247**, 111969.
- [19] F. Zanganeh, Y. Yamini, M.M. Khataei, M. Shirani, *Talanta Open*, 2023, **7**, 100183.
- [20] J. Huang, X. Liu, W. Zhang, Z. Liu, H. Zhong, B. Shao, Q. Liang, Y. Liu, Q. He, *Chem. Eng. J.*, 2021, **404**, 127136.
- [21] X.X. Luo, X.T. Wang, E.H. Ang, K.Y. Zhang, X.X. Zhao, L. Hong-Yan, X.L. Wu, *Chem. Euro. J.*, 2023, **29**, e202202723.
- [22] R. Xue, Y.S. Liu, W. Yang, G.Y. Yang, *Coord. Chem. Rev.*, 2024, **501**, 215577.
- [23] P.J. Waller, S.J. Lyle, T.M. Osborn Popp, C.S. Diercks, J.A. Reimer, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 15519.
- [24] X. Li, C. Zhang, S. Cai, X. Lei, V. Altoe, F. Hong, J.J. Urban, J. Ciston, E.M. Chan, Y. Liu, *Nat. Commun.* 2018 9:1, 2018, **9**, 1.
- [25] P. Verma, J.J.M. Le Brocq, R. Raja, *Molecules*, 2021, Vol. 26, Page 4181, 2021, **26**, 4181.
- [26] F.L. Oliveira, P.M. Esteves, *ArXiv Preprint*, 2023, 2310.14822.
- [27] Z.D. Li, H.Q. Zhang, X.H. Xiong, F. Luo, *J. Solid. State. Chem.*, 2019, **277**, 484.
- [28] C. Dai, T. He, L. Zhong, X. Liu, W. Zhen, C. Xue, S. Li, D. Jiang, B. Liu, *Adv. Mater. Interfaces*, 2021, **8**, 2002191.
- [29] O.M. Yaghi, M.J. Kalmutzki, C.S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*, Wiley-VCH, Weinheim, 2019.
- [30] Y. Song, Q. Sun, B. Aguilá, S. Ma, *Adv. Sci.*, 2019, **6**, 1801410.

- [31] Y. Yusran, X. Guan, H. Li, Q. Fang, S. Qiu, *Natl. Sci. Rev.*, 2020, **7**, 170.
- [32] T.X. Wang, H.P. Liang, D.A. Anito, X. Ding, B.H. Han, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 7003.
- [33] Y. Qiao, X. Zeng, H. Wang, J. Long, Y. Tian, J. Lan, Y. Yu, X. Yang, *Materials*, 2023, **16**, 2240.
- [34] F.C. Hendriks, D. Valencia, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 1857.
- [35] R.K. Sharma, P. Yadav, M. Yadav, R. Gupta, P. Rana, A. Srivastava, R. Zbořil, R.S. Varma, M. Antonietti, M.B. Gawande, *Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 411.
- [36] W. Zhang, L. Chen, S. Dai, C. Zhao, C. Ma, L. Wei, M. Zhu, S.Y. Chong, H. Yang, L. Liu, Y. Bai, M. Yu, Y. Xu, X.W. Zhu, Q. Zhu, S. An, R.S. Sprick, M.A. Little, X. Wu, S. Jiang, Y. Wu, Y.B. Zhang, H. Tian, W.H. Zhu, A.I. Cooper, *Nat.* 2022 604:7904, 2022, **604**, 72.
- [37] Y. Song, Q. Sun, B. Aguila, S. Ma, *Adv. Sci.*, 2019, **6**, 1801410.
- [38] H.M. El-Kaderi, J.R. Hunt, J.L. Mendoza-Cortés, A.P. Côté, R.E. Taylor, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Sci.*, 2007, **316**, 268.
- [39] I. K. Kinoti, J. Ogunah, C. Mutoria M’Thiruaine, J.M. Marangu, *J. Chem.*, 2022, **2022**, 4250299.
- [40] Y. Jin, Y. Hu, W. Zhang, *Nat. Rev. Chem.* 2017 1:7, 2017, **1**, 1.
- [41] Y. Qin, X. Zhu, R. Huang, *Biomater Sci.*, 2023, **11**, 6942.
- [42] J.L. Segura, M.J. Mancheño, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5635.
- [43] A.P. Côté, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M. O’Keeffe, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, *Sci.*, 2005, **310**, 1166.
- [44] Q. Guan, G.B. Wang, L. Le Zhou, W.Y. Li, Y. Bin Dong, *Nano. Adv.*, 2020, **2**, 3656.
- [45] S.Y. Ding, W. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **42**, 548.
- [46] Y. Qin, X. Zhu, R. Huang, *Biomater Sci.*, 2023, **11**, 6942.
- [47] S. Cao, B. Li, R. Zhu, H. Pang, *Chem. Eng. J.*, 2019, **355**, 602.
- [48] J. You, Y. Zhao, L. Wang, W. Bao, *J. Clean Prod.*, 2021, **291**, 125822.
- [49] S. Koo, D.W. Kang, *CrystEngComm.*, 2023, **25**, 5994.
- [50] S.T. Yang, J. Kim, H.Y. Cho, S. Kim, W.S. Ahn, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 10179.
- [51] S.X. Gan, C. Jia, Q.Y. Qi, X. Zhao, *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 1009.
- [52] D. Ozer, *Adv. in Sc., Tech. and Inn.*, Springer Nat., 2021, 23–39.
- [53] N. Brown, Z. Alsudairy, R. Behera, F. Akram, K. Chen, K. Smith-Petty, B. Motley, S. Williams, W. Huang, C. Ingram, X. Li, *Green Chem.*, 2023, **25**, 6287.
- [54] S.T. Emmerling, L.S. Germann, P.A. Julien, I. Moudrakovski, M. Etter, T. Friščić, R.E. Dinnebier, B. V. Lotsch, *Chem*, 2021, **7**, 1639.
- [55] B.P. Biswal, S. Chandra, S. Kandambeth, B. Lukose, T. Heine, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 5328.
- [56] R.E. Morris, *Chem. Commun.*, 2009, **21**, 2990.
- [57] J. Maschita, T. Banerjee, G. Savasci, F. Haase, C. Ochsenfeld, B. V. Lotsch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 15750.
- [58] X. Guan, Y. Ma, H. Li, Y. Yusran, M. Xue, Q. Fang, Y. Yan, V. Valtchev, S. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 4494.
- [59] B. Díaz de Greñu, J. Torres, J. García-González, S. Muñoz-Pina, R. de los Reyes, A.M. Costero, P. Amorós, J. V. Ros-Lis, *ChemSusChem.*, 2021, **14**, 208.
- [60] L.K. Ritchie, A. Trewin, A. Reguera-Galan, T. Hasell, A.I. Cooper, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2010, **132**, 132.
- [61] C.J. Wu, M.Z. Shao, Y. Geng, Y. Bin Dong, *Chem. Cat. Chem.*, 2023, **15**, e202300244.
- [62] C.J. Wu, X.Y. Li, T.R. Li, M.Z. Shao, L.J. Niu, X.F. Lu, J.L. Kan, Y. Geng, Y. Bin Dong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 18750.
- [63] S. Kim, C. Park, M. Lee, I. Song, J. Kim, M. Lee, J. Jung, Y. Kim, H. Lim, H.C. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**, 1700925.
- [64] M. Zhang, J. Chen, S. Zhang, X. Zhou, L. He, V.S. Matthew, M. Yuan, M. Zhang, L. Chen, X. Dai, F. Ma, J. Wang, J. Hu, G. Wu, X. Kong, R. Zhou, T.E. Albrecht-Schmitt, Z. Chai, S. Wang, *J. Radiat. Res. and Radiat. Proc.*, 2020, **38**, 9169.

- [65] D.D. Medina, J.M. Rotter, Y. Hu, M. Dogru, V. Werner, F. Auras, J.T. Markiewicz, P. Knochel, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 1016.
- [66] J.F. Dienstmaier, A.M. Giggler, A.J. Goetz, P. Knochel, T. Bein, A. Lyapin, S. Reichmaier, W.M. Heckl, M. Lackinger, *ACS Nano*, 2011, **5**, 9737.
- [67] Y. Peng, W.K. Wong, Z. Hu, Y. Cheng, D. Yuan, S.A. Khan, D. Zhao, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 5095.
- [68] A. Fujishima, K. Honda, *Nat.* 1972 238:5358, 1972, **238**, 37.
- [69] W.S. Koe, J.W. Lee, W.C. Chong, Y.L. Pang, L.C. Sim, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2020, **27**, 2522.
- [70] C.S. Diercks, Y. Liu, K.E. Cordova, O.M. Yaghi, *Nat. Mater.* 2018 17:4, 2018, **17**, 301.
- [71] V.S. Vyas, V.W.H. Lau, B. V. Lotsch, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 5191.
- [72] H. Wang, H. Wang, Z. Wang, L. Tang, G. Zeng, P. Xu, M. Chen, T. Xiong, C. Zhou, X. Li, D. Huang, Y. Zhu, Z. Wang, J. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 4135.
- [73] W.T. Chung, I.M.A. Mekhemer, M.G. Mohamed, A.M. Elewa, A.F.M. EL-Mahdy, H.H. Chou, S.W. Kuo, K.C.W. Wu, *Coord. Chem. Rev.*, 2023, **483**, 215066.
- [74] L. Stegbauer, K. Schwinghammer, B. V. Lotsch, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 2789.
- [75] X. Wang, L. Chen, S.Y. Chong, M.A. Little, Y. Wu, W.H. Zhu, R. Clowes, Y. Yan, M.A. Zwijnenburg, R.S. Sprick, A.I. Cooper, *Nat. Chem.*, 2018, **10**, 1180.
- [76] H. Lv, X. Zhao, H. Niu, S. He, Z. Tang, F. Wu, J.P. Giesy, *J. Hazard. Mater.*, 2019, **369**, 494.
- [77] H. Dong, X. Bin Meng, X. Zhang, H.L. Tang, J.W. Liu, J.H. Wang, J.Z. Wei, F.M. Zhang, L.L. Bai, X.J. Sun, *Chem. Eng. J.*, 2020, **379**, 122342.
- [78] M.Y. Gao, C.C. Li, H.L. Tang, X.J. Sun, H. Dong, F.M. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 20193.
- [79] V.S. Vyas, F. Haase, L. Stegbauer, G. Savasci, F. Podjaski, C. Ochsenfeld, B. V. Lotsch, *Nat. Commun.* 2015 6:1, 2015, **6**, 1.
- [80] W. Zhong, R. Sa, L. Li, Y. He, L. Li, J. Bi, Z. Zhuang, Y. Yu, Z. Zou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 7615.
- [81] S. Yang, W. Hu, X. Zhang, P. He, B. Pattengale, C. Liu, M. Cendejas, I. Hermans, X. Zhang, J. Zhang, J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 14614.
- [82] Z. Dong, L. Zhang, J. Gong, Q. Zhao, *Chem. Eng. J.*, 2021, **403**, 126383.
- [83] Q. Fang, J. Wang, S. Gu, R.B. Kaspar, Z. Zhuang, J. Zheng, H. Guo, S. Qiu, Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 8352.
- [84] M. Li, Y. Peng, F. Yan, C. Li, Y. He, Y. Lou, D. Ma, Y. Li, Z. Shi, S. Feng, *New J. Chem.*, 2021, **45**, 3343.
- [85] L. Akyuz, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2020, **294**, 109850.
- [86] L. Bai, S.Z.F. Phua, W.Q. Lim, A. Jana, Z. Luo, H.P. Tham, L. Zhao, Q. Gao, Y. Zhao, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 4128.
- [87] S. Chen, T. Sun, M. Zheng, Z. Xie, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 2004680.
- [88] L. Zhang, S. Wang, Y. Zhou, C. Wang, X.Z. Zhang, H. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 14213.
- [89] L.L. Yang, L. Zhang, S.C. Wan, S. Wang, Z.Z. Wu, Q.C. Yang, Y. Xiao, H. Deng, Z.J. Sun, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**, 2103056.
- [90] L. Le Zhou, Q. Guan, W. Zhou, J.L. Kan, Y. Bin Dong, *Chem. Sci.*, 2023, **14**, 3642.
- [91] S. Zhang, S. Xia, L. Chen, Y. Chen, J. Zhou, *Adv. Sci.*, 2023, **10**, 2206009.
- [92] C. Zhang, J. Guo, X. Zou, S. Guo, Y. Guo, R. Shi, F. Yan, *Adv. Healthc. Mater.*, 2021, **10**, 2100775.
- [93] J. Liang, W. Li, J. Chen, X. Huang, Y. Liu, X. Zhang, W. Shu, B. Lei, H. Zhang, *J. Mater. Chem. A.*, 2022, **451**, 23384.
- [94] H. Zhang, R. Peng, Y. Luo, Q. Cui, F. Gong, L. Li, *ACS Appl Bio. Mater.*, 2022, **5**, 3115.
- [95] J.Y. Zeng, X.S. Wang, B.R. Xie, M.J. Li, X.Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 10087.
- [96] P. Wang, F. Zhou, C. Zhang, S.Y. Yin, L. Teng, L. Chen, X.X. Hu, H.W. Liu, X. Yin, X.B. Zhang, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 8402.
- [97] Z. Li, X. Feng, Y. Zou, Y. Zhang, H. Xia, X. Liu, Y. Mu, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 13825.
- [98] S.Y. Yu, J. Mahmood, H.J. Noh, J.M. Seo, S.M. Jung, S.H. Shin, Y.K. Im, I.Y. Jeon, J.B. Baek,

- [99] R. Ge, D. Hao, Q. Shi, B. Dong, W. Leng, C. Wang, Y. Gao, *J. Chem. Eng. Data.*, 2016, **61**, 1904.
- [100] H. Fan, A. Mundstock, A. Feldhoff, A. Knebel, J. Gu, H. Meng, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 10094.
- [101] K. Duan, J. Wang, Y. Zhang, J. Liu, *J. Membr. Sci.*, 2019, **572**, 588.
- [102] J. Lan, D. Coa, W. Wang, *Langmuir.*, 2010, **26**, 220.
- [103] O.F. Altundal, Z.P. Haslak, S. Keskin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, **60**, 12999.
- [104] M. Calik, F. Auras, L.M. Salonen, K. Bader, I. Grill, M. Handloser, D.D. Medina, M. Dogru, F. Löbermann, D. Trauner, A. Hartschuh, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 17802.
- [105] P.H. Chang, M.C. Sil, K.S.K. Reddy, C.H. Lin, C.M. Chen, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2022, **14**, 25466.
- [106] D.D. Medina, V. Werner, F. Auras, R. Tautz, M. Dogru, J. Schuster, S. Linke, M. Döblinger, J. Feldmann, P. Knochel, T. Bein, *ACS Nano*, 2014, **8**, 4042.
- [107] B. Xu, S. Li, H. Jiao, J. Yin, Z. Liu, W. Zhong, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 3865.
- [108] A.M. Evans, N.P. Bradshaw, B. Litchfield, M.J. Strauss, B. Seckman, M.R. Ryder, I. Castano, C. Gilmore, N.C. Gianneschi, C.R. Mulzer, M.C. Hersam, W.R. Dichtel, *Adv. Mater.*, 2020, **32**, 2004205.
- [109] J. Choi, T. Kim, H. Li, H.T. Jung, D. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**, 44119.
- [110] H. Guo, L. Sun, M. Yang, M. Wang, N. Wu, T. Zhang, J. Zhang, F. Yang, W. Yang, *Anal. Methods*, 2021, **13**, 4994.
- [111] K. Niu, Y. Zhang, J. Chen, X. Lu, *ACS Sens.*, 2022, **7**, 3551.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 stycznia 2024 r.

