

Badania syntezy i wykorzystania związków metaloorganicznych MOF, przegląd prac z udziałem Instytutu Mechaniki Górotworu PAN

ALEKSANDRA GAJDA 

Instytut Mechaniki Górotworu PAN, ul. Władysława Reymonta 27, 30-059 Kraków

PATRYCJA PAJDAK

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

PAULINA NIEKOWAL

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Biotechnologii, ul. Fryderyka Joliot-Curie 14a, 50-383 Wrocław

GRZEGORZ KUROWSKI, KORNELIA HYJEK, PRZEMYSŁAW JODŁOWSKI

Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 30-155 Kraków

Streszczenie

W artykule zaprezentowano przegląd wybranych aktywności naukowych dotyczących związków metaloorganicznych MOF, w których uczestniczył Instytut Mechaniki Górotworu PAN we współpracy z innymi jednostkami naukowymi, w tym z Wydziałem Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Wspólnym pierwiastkiem wszystkich prac jest wykorzystanie związków MOF różnego typu do procesów transportu, magazynowania, wychwyty i usuwania wybranych związków chemicznych. Prace podejmują zagadnienia transportu pochodnych chlorochiny za pośrednictwem związków MOF do celowanych komórek w organizmie *Danio rerio*, zmniejszając tym samym kardiotoksyczność tej substancji. Inne prace poruszają problematykę skutecznego i bezpiecznego usuwania różnych toksyn z organizmu przy użyciu MOFów. Wykonano badania nad stworzeniem biobójczego kompozytu w oparciu o związki MOF, czy udoskonaleniem metody syntezy nowego typu MOF na bazie hafnu. W kontekście badań sorpcji w układzie ciało stałe – gaz, zbadano efektywność zastosowania MOFów jako systemów do magazynowania metanu.

Słowa kluczowe: związki metaloorganiczne, MOF, adsorpcja, wychwyt CH₄, metan

1. Wstęp

W dzisiejszych czasach wraz z rozwojem przemysłu, postępem technologicznym, zwiększającą się świadomością społeczną dotyczącą problemów środowiskowych, zachorowalnością na różnego rodzaju choroby i problemami społecznymi, takimi jak zwiększenie uzależnień dzieci i młodzieży od substancji psychoaktywnych, poszukiwane są funkcjonalne, interdyscyplinarne rozwiązania, które mogłyby pozwolić na skuteczne wyeliminowanie tych problemów. Czy możliwe jest jednak syntetyczne połączenie tych wszystkich dziedzin? Wydawałoby się, że nie, jednak istnieje dla nich wspólny mianownik, a jego nazwa brzmi: związki metaloorganiczne MOF.

Związki metaloorganiczne (Metal-Organic Frameworks) są adsorbentami pochodzenia antropogenicznego, syntetyzowane są w warunkach laboratoryjnych, a ilość ich rodzajów wynosi przeszło 70 000 [Abdelhamid, 2023]. Czemu zawdzięczają taką popularność oraz czym w rzeczywistości są? Są to ciała krystaliczne, zbudowane z silnych wiązań kowalencyjnych oraz koordynacyjnych pomiędzy kationami

metali a ligandami organicznymi. Ich regularna, krystaliczna struktura wiąże się z siecią pustych przestrzeni, w których możliwe jest uwięzienie różnego rodzaju substancji [Abdelhamid, 2023; Karimi et al., 2021]. Są to materiały lekkie, porowate, posiadają ogromną pojemność sorpcyjną oraz niezwykle rozwiniętą powierzchnię właściwą [Aniruddha et al., 2020; Czaja et al., 2009]. Ich ogromny atut stanowi możliwość modyfikacji ich struktury oraz powierzchni właściwej, w celu otrzymania zoptymalizowanego materiału pod konkretne zastosowanie [Abdelhamid, 2023; Furukawa et al., 2013; Lee et al., 2013]. Związki metaloorganiczne posiadają tak wiele współistniejących ze sobą unikatowych właściwości, że są szeroko badane przez naukowców należących do zupełnie odmiennych dziedzin. Przykładowo znajdują zastosowanie w separacji oraz magazynowaniu gazów [Czaja et al., 2009; Qian et al., 2020; Rieth et al., 2019], co przyczynia się do rozwiązywania problemów związanych m. in. z wysoką emisją gazów cieplarnianych do atmosfery [Erans et al., 2022]. Wykazują właściwości katalityczne i fotokatalityczne [Dhakshinamoorthy et al., 2018; Naghdi et al., 2023], wyjątkowe cechy optyczne [Fumanal et al., 2020; Siva et al., 2020; Tao et al., 2020] i elektrochemiczne [Dolgoplova et al., 2017; Rosen et al., 2022; Xie et al., 2020], odporność na wysokie temperatury [Furukawa et al., 2013]. Są stosowane w biodetekcji [Li et al., 2021], superkondensatorach [Xu et al., 2020], ogniwach paliwowych [Zhou et al., 2021] oraz szeroko badane w medycynie, m. in. w diagnostyce i leczeniu raka [Saeb et al., 2021; Zhang et al., 2021; Zheng et al., 2021].

Od kilku lat w Instytucie Mechaniki Górniczej PAN (IMG PAN) w Pracowni Mikromerytyki we współpracy z Politechniką Krakowską dokonywana jest optymalizacja towarzysząca syntezie związków metaloorganicznych, a opublikowane w prestiżowych czasopismach artykuły wniosły wkład w rozwój różnych dziedzin nauki. Świadczy o tym również wspólnie uzyskany patent NR 244081: „Sposób i układ wychwytu gazów cieplarnianych z mieszaniny tych gazów z powietrzem”, gdzie główny element stanowi związek metaloorganiczny MOF zsyntetyzowany bezpośrednio na wymienniku ciepła. Materiały syntetyzowane przez naukowców z Politechniki Krakowskiej są optymalizowane strukturalnie oraz sorpcyjnie w IMG PAN. Poznanie parametrów strukturalnych daje kluczowe informacje w kontekście oceny jakości materiału, skuteczności jego modyfikacji, czy stopnia wypełnienia jego przestrzeni porowej interkalowaną substancją.

Niniejszy artykuł stanowi przegląd najważniejszych prac, stworzonych przez pracowników Pracowni Mikromerytyki IMG PAN we współpracy z Wydziałem Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej oraz: Zakładem Chemii Medycznej Uniwersytetu Medycznego (UM) w Lublinie, Samodzielną Pracownią Badań Behawioralnych UM w Lublinie, Katedrą i Zakładem Mikrobiologii Farmaceutycznej UM w Lublinie, Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Instytutem Inżynierii Chemicznej PAN, Wydziałem Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (UJ), Małopolskim Centrum Biotechnologii UJ, Wydziałem Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH, Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University w Czechach, Paul Scherrer Institute w Szwajcarii, TM LABS Sp. z o. o.

2. Materiały badawcze

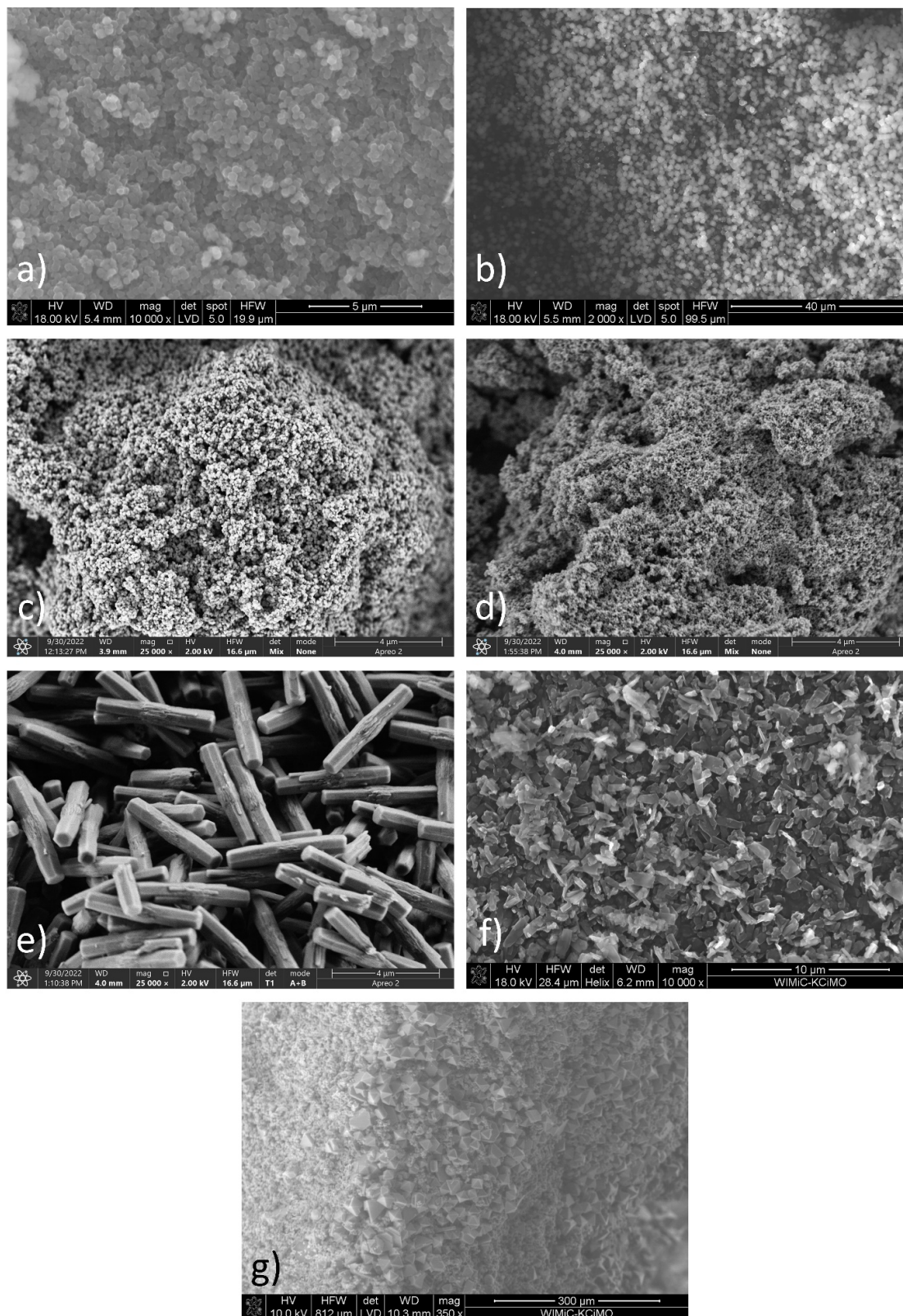
Szczególną podklasę materiałów typu MOF stanowią *Zeolitic imidazolate frameworks* (ZIFs). Cechą charakterystyczną tych materiałów jest duże podobieństwo budowy tych sieci do konwencjonalnych zeolitów glinokrzemianowych. Jednymi z materiałów reprezentujących tą klasę są ZIF-8 oraz ZIF-67. ZIF-8 zbudowany jest z tetraedrycznych węzłów Zn^{2+} połączonych ze sobą za pomocą ligandów metyloimidazolowych (Rys. 1a). Materiał ten wykazuje topologię podobną do topologii zeolitów nieorganicznych o strukturze sodalitu (SOD) o średnicy porów 11.6 Å [Park et al., 2006; Samaszko-Fiertek Justyna et al., 2023]. ZIF-67 jest również zbudowany z ligandów metyloimidazolowych połączonych z tetaedrycznymi węzłami Co^{2+} (Rys. 1b). ZIF-67 wykazuje podobną topologię do ZIF-8 tworząc topologię sodalitu o wielkości porów około 3,4 Å [Hu et al., 2019; Nazir et al., 2022].

Kolejną grupą materiałów MOF są sieci oparte na cyrkonie (Zr-MOF). Do tej grupy materiałów należą np. UiO-66, MOF-808, NU-1000, MIL-140A.

UiO-66 jest prototypem rodziny materiałów UiO (Universitetet i Oslo) (Rys. 1c). Zbudowany jest z oktaedrycznych klastrów metali $[Zr_6O_4(OH)_4]$ połączonych ze sobą poprzez grupy karboksylowe pochodzące od kwasu 1,4 – benzenodikarboksylowego (BDC). Posiada wzór cząsteczkowy $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$. W strukturze idealnej każdy klaster połączony jest z jest z 12 ligandami BDC. Struktura węzła i liganda tworzą oddzielne klatki, klatkę czworościenną o średnicy 7.5 Å oraz klatkę ośmiościenną o średnicy 12 Å [Jodłowski et al., 2021; Winarta et al., 2020].

MOF-808 zbudowany jest z klastrów $Zr_6O_4(OH)_4$ połączonych z linkerem, którym jest kwas 1,3,5 – benzenotrikarboksylowy (BTC) (Rys. 1d). Każdy cluster cyrkonowy połączony jest z 6 linkerami BTC oraz ligandami mrówczanowymi które równoważą ładunek [Sharifi-Rad et al., 2022; Yang et al., 2021].

NU-1000 (Northwestern University) zbudowany jest z oktaedrycznego klastra Zr_6 zakończonego ośmioma ligandami μ_3 -OH (Rys. 1e). Do krawędzi klastra przyłączonych jest 8 ligandów: kwasu 4,4',4'',4'''-(piren-1,3,6,8-tetraylo)tetrabenzoowego (TBAPy), natomiast pozostałe wolne miejsca koordynacyjne zajęte



Rys. 1. Zdjęcia SEM MOFów: a) ZIF-8, b) ZIF-67, c) UiO-66, d) MOF-808, e) NU-1000, f) MIL-140A, g) HKUST-1

są przez osiem terminalnych grup hydroksylowych. Występujące w strukturze trójkątne mikropory osiągają średnicę 12 Å, natomiast heksagonalne mezopory średnicę 30 Å [Mondloch et al., 2013].

MIL-140A zbudowany jest z oksoklastrów $Zr_6O_4(OH)_4$ połączonych linkerami tereftalowymi (Rys. 1f). Posiada pory o kształcie trójkątnym a średnica porów wynosi 3.2 Å [Jodłowski, Kurowski, et al., 2023; Vieira Soares et al., 2016].

Przykładem związków metaloorganicznych opartych na miedzi jest HKUST-1 (*The Hong Kong University of Science and Technology*) (Rys. 1g). Materiał ten zbudowany jest z dimerów $Cu_2(H_2O)_2$ połączonych z grupami 1,3,5-benzenotrikarboksylianowymi. Układ ten tworzy trójwymiarową strukturę o rozmiarach porów 9.5 Å [Shöâèè et al., 2008].

Na Rysunku 1 zaprezentowano autorskie zdjęcia badanych struktur, wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM.

3. Metodyka badań strukturalno-sorpcyjnych

Badania strukturalne wykonano przy pomocy wolumetrycznego analizatora ASAP 2020. Pomiar polegał na rejestracji objętości zaadsorbowanego azotu w przestrzeni porowej próbki. Na podstawie uzyskanych równowagowych punktów sorpcyjnych w określonym ciśnieniu wyznaczano izotermy adsorpcji. Dopasowanie odpowiednich modeli do izoterm adsorpcji pozwoliło na wyznaczenie parametrów strukturalnych materiałów. Badania przeprowadzono w temperaturze 77 K oraz w zakresie ciśnienia absolutnego 0-0,1 MPa i ciśnienia względnego, będącego stosunkiem ciśnienia absolutnego do ciśnienia krytycznego azotu w fazie gazowej w zakresie $0 < p/p_0 < 1$. Każdorazowo przed wykonaniem badań próbki odgazowywano w ultrawysokiej próżni, w temperaturze dobieranej odpowiednio do rodzaju materiału.

Badania sorpcyjne wykonywano na wadze sorpcyjnej IGA-001. Pomiar polegał na rejestracji zmiany masy próbki podczas sorpcji gazu w funkcji skokowej zmiany ciśnienia. Przed pomiarem konieczne było określenie gęstości szkieletowej materiału za pomocą piknometru helowego AccuPyc II 1345, która jest parametrem niezbędnym do prawidłowej kompensacji siły wyporu w tej metodzie pomiarowej oraz odgazowanie próbki w ultrawysokiej próżni. Ciśnienie zadane podczas pomiarów sorpcji wynosiło od 0 do 1,6 MPa.

4. Zastosowanie MOF do transportu oraz magazynowania wybranych związków chemicznych.

Praca, która ukazała się na łamach ACS Applied Materials & Interfaces [Jodłowski et al., 2021] dotyczyła badań nad potencjalnym zastosowaniem wybranych MOFów jako adsorbatów. W systemie porów MOFów akumulowano i następnie transportowano difosforan chlorochiny bezpośrednio do organizmów *Danio rerio*. Difosforan chlorochiny jest lekiem przeciwpierwotniakowym i przeciwzapalnym, ma on również niekorzystne działanie kardiotoksyczne. Badania *in vivo* dotyczyły podawania tego związku skumulowanego w MOFie typu UiO-66 oraz w UiO-66 defektowanym kwasem solnym (HCl) o różnym stężeniu. W wyniku zastosowania MOFa jako nośnika leku zamiast bezpośredniej aplikacji, stwierdzono przedłużone uwalnianie oraz mniejszą toksyczność leku dla organizmów. Badania strukturalne przeprowadzone metodą niskociśnieniowej adsorpcji gazowej umożliwiły wytypowanie optymalnego stężenia HCl. Uzyskane izotermy adsorpcji opisano jako typu II, zgodnie z IUPAC [Thommes et al., 2015]. Pojemności sorpcyjne użytych związków wzrastały wraz ze wzrostem stężenia HCl i wyniosły odpowiednio 9,7 mmol/g (UiO-66), 12,5 mmol/g (UiO-66 po modyfikacji 25% HCl) oraz 14,1 mmol/g (UiO-66 po modyfikacji 50% HCl). W oparciu o pojemność sorpcyjną względem azotu (N_2) scharakteryzowano również strukturę i określono powierzchnię właściwą oraz rozkład wielkości porów. Uzyskane wartości parametrów dostarczyły informacji o zmianie przestrzeni porowej w wyniku defektowania. Modyfikacje związku kwasem solnym sprawiły, że UiO-66 mógł zaadsorbować na swojej powierzchni większą ilość cząsteczek difosforanu chlorochiny.

Przedmiotem pracy [Dymek et al., 2024] było stworzenie nowego biodegradowalnego oraz biokompatybilnego systemu uwalniania lewofloksacyny opartego na MOFach typu UiO-66 oraz jedwabiu. Kompozyty składające się z MOFa typu UiO-66, defektowanego HCl o różnym stężeniu i funkcjonalizowanego grupą aminową, oraz jedwabiu, poddano badaniom pod względem kinetyki uwalniania lewofloksacyny, biokompatybilności i aktywności biobójczej względem bakterii gram-dodatnich oraz gram-ujemnych. W celu zidentyfikowania różnic w porowatości zsyntetyzowanych materiałów przeprowadzono badania strukturalne z użyciem azotu. Scharakteryzowano pojemność sorpcyjną, wyznaczono izotermy sorpcji oraz

powierzchnię właściwą wielowarstwy BET i objętość porów. Opracowany materiał kompozytowy LVX@UiO-66 25% HCL@SILK wykazał wysoką aktywność biobójczą wobec bakterii gram-dodatnich i gram-ujemnych, a także dzięki przeprowadzonym badaniom *in vivo* został uznany za potencjalnie bezpieczny dla organizmów żywych.

Kolejna praca dotyczyła wykorzystania MOFów jako zrównoważonych systemów magazynowania metanu (CH_4) [Jodłowski et al., 2022]. Metan jest gazem cieplarnianym o wysokim potencjale energetycznym. Jego wychwytywanie i magazynowanie jest przedmiotem wielu badań oraz technologii. W pracy syntetyzowano metodą sonochemiczną MOFy typu ZIF (ZIF-8 i ZIF-67), które kolejno poddano modyfikacji srebrem oraz miedzią z wykorzystaniem poli(winylopirolidonu) (PVP) jako środka stabilizującego. Wykonano analizy parametrów strukturalnych oraz pomiary sorpcji metanu przy wykorzystaniu wagi sorpcyjnej IGA-001. W efekcie przeprowadzonych badań stwierdzono, że modyfikacja srebrem oraz miedzią wobec MOFów ZIF-8 oraz ZIF-67 spowodowała zmiany ich parametrów strukturalnych i sorpcyjnych. Wykazano zwiększoną pojemność sorpcyjną wobec CH_4 zmodyfikowanych ZIF-8 oraz ZIF-67 odpowiednio o ponad 100% oraz 20% względem związków przed modyfikacją. Zestawiając uzyskane wyniki zmodyfikowanych MOFów typu ZIF z innymi mezoporowatymi adsorbentami, uznano je za dobrze rokujące materiały do zaimplementowania w systemach magazynowania metanu.

5. Udoskonalona droga syntezy wybranych MOF

Przedmiotem pracy [Jodłowski, Kurowski, et al., 2023] było udoskonalenie metody syntezy czystego MOFa na bazie cyrkonu typu Zr-MIL-140A oraz zainicjowanie defektów szczelinowych w jego strukturze krystalicznej, co skutkowało zwiększeniem powierzchni właściwej oraz objętości jego porów. Przy wykorzystaniu tej metody stworzono również nowego MOFa na bazie hafnu Hf-MIL-140A, który to jest izostrukuralny względem Zr-MIL-140A i posiada rozbudowaną przestrzeń porową. W celu optymalizacji na etapie syntezy sonochemicznej związków oraz weryfikacji ich struktury, wykonano pomiary strukturalne z użyciem azotu jako adsorbentu. Powierzchnia właściwa określona metodą BET dla zsyntetyzowanego metodą sonochemiczną Zr-MIL-140A wyniosła $653 \text{ m}^2/\text{g}$, co stanowi 1,5 razy wyższą wartość od związku tego typu wytworzonego konwencjonalnie. Powierzchnia właściwa dla nowego związku Hf-MIL-140A wyniosła natomiast $425 \text{ m}^2/\text{g}$.

6. Zastosowanie MOF do wychwytywania i usuwania wybranych związków chemicznych z organizmu

W pracy [Dymek et al., 2021] opisano syntezę MOFów na bazie cyrkonu w celu skutecznego wychwytywania toksyn mocznicowych. Powszechnie stosowaną metodą usuwania toksyn mocznicowych z organizmu ludzkiego jest hemodializa. Testy cytotoksyczności *in vitro*, a także test aktywności hemolitycznej dowiodły, że związki opisane w artykule są potencjalnie bezpieczne do celów hemodializacyjnych w organizmach żywych. Zastosowano tu MOF typu UiO-66 modyfikowany kwasem solnym o różnym stężeniu oraz funkcjonalizowany grupą aminową. Badania strukturalne miały na celu określenie parametrów próbek, takich jak powierzchnia właściwa, średnica porów, czy całkowita objętość porów. Umożliwiły one ustalenie wpływu modyfikacji HCl oraz funkcjonalizacji aminowej na przestrzeń porową MOFów, co miało przełożenie na potencjał akumulacyjny tych materiałów. Wszystkie izotermy adsorpcji scharakteryzowano jako typu I, zgodnie z klasyfikacją IUPAC [Thommes et al., 2015]. Wytrawianie 12,5% HCl oraz 25% HCl spowodowało wzrost wartości powierzchni właściwej BET z $1073 \text{ m}^2/\text{g}$ dla czystego UiO-66 do odpowiednio $1133 \text{ m}^2/\text{g}$ i $1242 \text{ m}^2/\text{g}$. Po zastosowaniu kwasu solnego wzrosły również średnia średnica porów oraz całkowita objętość porów. Funkcjonalizacja aminowa zaimplikowała zaś obniżenie wartości parametrów w stosunku do próbki wyjściowej.

W artykule [Jodłowski, Dymek, et al., 2023] opisano kompleksowe badania MOFów na bazie cyrkonu jako związków mogących służyć wychwytywaniu mefedronu z organizmu i w efekcie jego detoksykacji. Mefedron (4-MMC) ma działanie psychoaktywne podobne do amfetaminy i kokainy oraz powoduje silne uzależnienie psychiczne i fizyczne. Zastosowano tu MOFy typu UiO-66 defektowane na etapie syntezy 50% HCl oraz NU-1000. Przeprowadzono eksperymenty *in vitro* i *in vivo* na organizmach *Danio rerio*. W wyniku badań adsorpcji mefedronu na tych związkach stwierdzono, że jej wydajność oraz kinetyka silnie zależą od ich parametrów strukturalnych. Badania strukturalne prowadzono zarówno na etapie syntezy, jak

i optymalizacji MOFów. W zsyntetyzowanych materiałach uzyskano wysokie wartości powierzchni właściwej w oparciu o model wielowarstwowy BET (S_{BET}) i jednowarstwowy Langmuira (S_{L}). W związkach NU-1000 wyniosła ona 2259 m²/g (S_{BET}) i 4095 m²/g (S_{L}), natomiast w UiO-66 odpowiednio 1278 m²/g i 1803 m²/g. Z przeprowadzonych badań wynika, że MOFy są potencjalnie bezpieczne do stopniowego usuwania mefedronu z organizmów modelowych i posiadają właściwości kardioprotekcyjne.

Kolejna publikacja [Hyjek et al., 2024] stanowi rozwinięcie tematyki detoksykacji mefedronu [Jodłowski, Dymek, et al., 2023] i dotyczy innowacyjnego zastosowania MOFów jako nośników propanololu, który jest stosowany w leczeniu skutków przedawkowania narkotyku mefedronu. Do celów badań zsyntetyzowano MOFy typu UiO-66, UiO-67, MOF-808 oraz NU-1000, a następnie zakumulowano w nich propanolol i tym samym stworzono PRO@UiO-66, PRO@UiO-67, PRO@MOF-808 oraz PRO@NU-1000, które to poddano szeregowi badań, w tym badaniom strukturalnym. Badania z zastosowaniem azotu jako adsorbentu wykazały, że wartości powierzchni właściwej materiałów PRO@MOF są znacznie niższe niż ich odpowiedniki nie zawierające w swojej strukturze propanololu. Obniżenie wartości powierzchni właściwej oraz mniejsza objętość porów są pożądanym efektem i świadczą o wypełnieniu propanololem wnętrza krystalicznych struktur MOFów. Wstępnie przeprowadzone badania nad innowacyjnym rozwiązaniem stosowania MOFów jako nośników leków potwierdziły jego skuteczność, a testy in vivo wykazały brak cytotoksyczności MOFów wyjściowych oraz zawierających propanolol.

7. Podsumowanie

Celem niniejszej pracy było podsumowanie współpracy pracowników IMG PAN z Politechniką Krakowską oraz innymi jednostkami badawczymi w Polsce oraz w Czechach i Szwajcarii w dziedzinie wykorzystania nowoczesnych mezoporowatych adsorbentów MOF. Przywołane prace wskazują na różnorodność zastosowań tych materiałów i interdyscyplinarność prowadzonych prac badawczych, a także stanowią przegląd osiągnięć w tej dziedzinie całego zespołu badawczego.

Praca została wykonana w ramach praktyki studenckiej Patrycji Pajdak oraz Pauliny Niekowal oraz w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- Abdelhamid, H.N., (2023): *Metal-organic frameworks (MOFs) as a unique theranostic nanoplatforms for therapy and imaging*. In *Inorganic Nanosystems* (pp. 323-350). Elsevier. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85784-0.00006-6>
- Aniruddha, R., Sreedhar, I., Reddy, B.M., (2020): *MOFs in carbon capture-past, present and future*. *Journal of CO2 Utilization*, 42, 101297. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101297>
- Czaja, A. U., Trukhan, N., & Müller, U. (2009): *Industrial applications of metal-organic frameworks*. *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1284. DOI: <https://doi.org/10.1039/b804680h>
- Dhakshinamoorthy, A., Li, Z., Garcia, H., (2018): *Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks*. *Chemical Society Reviews*, 47 (22), 8134-8172. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CS00256H>
- Dolgoplova, E.A., Brandt, A.J., Ejegbavwo, O.A., Duke, A.S., Maddumapatabandi, T.D., Galhenage, R.P., Larson, B.W., Reid, O.G., Ammal, S.C., Heyden, A., Chandrashekar, M., Stavila, V., Chen, D.A., Shustova, N.B., (2017): *Electronic Properties of Bimetallic Metal-Organic Frameworks (MOFs): Tailoring the Density of Electronic States through MOF Modularity*. *Journal of the American Chemical Society*, 139 (14), 5201-5209. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01125>
- Dymek, K., Kurowski, G., Hyjek, K., Boguszewska-Czubara, A., Biernasiuk, A., Pajdak, A., Kuterasiński, Ł., Piskorz, W., Gajewska, M., Bała, J., Zapotoczny, S., Jodłowski, P.J. (2024): *Metal-organic frameworks@silks composites as efficient levofloxacin carriers against nosocomial infections and pathogens*. *Applied Materials Today*, 36, 102044. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.102044>
- Dymek, K., Kurowski, G., Kuterasiński, Ł., Jędrzejczyk, R., Szumera, M., Sitarz, M., Pajdak, A., Kurach, Ł., Boguszewska-Czubara, A., Jodłowski, P.J. (2021): *In Search of Effective UiO-66 Metal-Organic Frameworks for Artificial Kidney Application*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (38), 45149-45160. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c05972>
- Erans, M., Sanz-Pérez, E.S., Hanak, D.P., Clulow, Z., Reiner, D.M., Mutch, G.A., (2022): *Direct air capture: process technology, techno-economic and socio-political challenges*. *Energy & Environmental Science*, 15 (4), 1360-1405. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1EE03523A>

- Fumanal, M., Corminboeuf, C., Smit, B., Tavernelli, I., (2020): *Optical absorption properties of metal–organic frameworks: solid state versus molecular perspective*. Physical Chemistry Chemical Physics, 22 (35), 19512-19521. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0CP03899G>
- Furukawa, H., Cordova, K.E., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M., (2013): *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*. Science, 341 (6149). DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
- Hu, Y., Song, X., Zheng, Q., Wang, J., Pei, J., (2019): *Zeolitic imidazolate framework-67 for shape stabilization and enhanced thermal stability of paraffin-based phase change materials*. RSC Advances, 9 (18), 9962-9967. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA00874H>
- Hyjek, K., Kurowski, G., Dymek, K., Boguszewska-Czubara, A., Budzyńska, B., Wronikowska-Denysiuk, O., Gajda, A., Piskorz, W., Śliwa, P., Szumera, M., Jeleń, P., Sitarz, M., Jodłowski, P.J., (2024): *Metal-organic frameworks for efficient mephedrone detoxification or supervised withdrawal – synthesis, characterisation, and in vivo studies*. Chemical Engineering Journal, 479, 147655. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147655>
- Jodłowski, P.J., Dymek, K., Kurowski, G., Hyjek, K., Boguszewska-Czubara, A., Budzyńska, B., Pajdak, A., Kuterasiński, Ł., Piskorz, W., Jeleń, P., Sitarz, M., (2023): *In vivo and in vitro studies of efficient mephedrone adsorption over zirconium-based metal-organic frameworks corroborated by DFT+D modeling*. Microporous and Mesoporous Materials, 359, 112647. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112647>
- Jodłowski, P.J., Kurowski, G., Dymek, K., Oszejca, M., Piskorz, W., Hyjek, K., Wach, A., Pajdak, A., Mazur, M., Rainer, D.N., Wierzbiński, D., Jeleń, P., Sitarz, M., (2023): *From crystal phase mixture to pure metal-organic frameworks – Tuning pore and structure properties*. Ultrasonics Sonochemistry, 95, 106377. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106377>
- Jodłowski, P.J., Kurowski, G., Kuterasiński, Ł., Sitarz, M., Jeleń, P., Jaśkowska, J., Kołodziej, A., Pajdak, A., Majka, Z., Boguszewska-Czubara, A., (2021): *Cracking the Chloroquine Conundrum: The Application of Defective UiO-66 Metal–Organic Framework Materials to Prevent the Onset of Heart Defects – In Vivo and In Vitro*. ACS Applied Materials & Interfaces, 13 (1), 312-323. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21508>
- Jodłowski, P.J., Kurowski, G., Skoczylas, N., Pajdak, A., Kudasiak, M., Jędrzejczyk, R.J., Kuterasiński, Ł., Jeleń, P., Sitarz, M., Li, A., Mazur, M., (2022): *Silver and copper modified zeolite imidazole frameworks as sustainable methane storage systems*. Journal of Cleaner Production, 352, 131638. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131638>
- Karimi, M., Mehrabadi, Z., Farsadrooh, M., Bafkary, R., Derikvandi, H., Hayati, P., Mohammadi, K., (2021): *Metal–organic framework* (pp. 279-387). DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00010-2>
- Lee, Y.-R., Kim, J., Ahn, W.-S., (2013): *Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review*. Korean Journal of Chemical Engineering, 30 (9), 1667-1680. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>
- Li, H., Wang, S., Zeng, Q., Kang, J., Guan, W., Li, W., (2021): *Effects of Pore Structure of Different Rank Coals on Methane Adsorption Heat*. Processes, 9 (11), 1971. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr9111971>
- Mondloch, J.E., Bury, W., Fairen-Jimenez, D., Kwon, S., DeMarco, E.J., Weston, M.H., Sarjeant, A.A., Nguyen, S.T., Stair, P.C., Snurr, R.Q., Farha, O.K., Hupp, J.T., (2013): *Vapor-Phase Metalation by Atomic Layer Deposition in a Metal–Organic Framework*. Journal of the American Chemical Society, 135 (28), 10294-10297. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja4050828>
- Naghdi, S., Shahrestani, M.M., Zendeabad, M., Djahaniani, H., Kazemian, H., Eder, D., (2023): *Recent advances in application of metal-organic frameworks (MOFs) as adsorbent and catalyst in removal of persistent organic pollutants (POPs)*. Journal of Hazardous Materials, 442, 130127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130127>
- Nazir, M.A., Najam, T., Shahzad, K., Wattoo, M.A., Hussain, T., Tufail, M.K., Shah, S.S.A., Rehman, A., ur. (2022): *Hetero-interface engineering of water stable ZIF-8@ZIF-67: Adsorption of rhodamine B from water*. Surfaces and Interfaces, 34, 102324. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102324>
- Park, K.S., Ni, Z., Côté, A.P., Choi, J.Y., Huang, R., Uribe-Romo, F.J., Chae, H.K., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M., (2006): *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 103 (27), 10186-10191. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>
- Qian, Q., Asinger, P.A., Lee, M.J., Han, G., Mizrahi Rodriguez, K., Lin, S., Benedetti, F.M., Wu, A.X., Chi, W.S., Smith, Z.P., (2020): *MOF-Based Membranes for Gas Separations*. Chemical Reviews, 120 (16), 8161-8266. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00119>
- Rieth, A.J., Wright, A.M., Dincă, M., (2019): *Kinetic stability of metal–organic frameworks for corrosive and coordinating gas capture*. Nature Reviews Materials, 4 (11), 708-725. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0140-1>
- Rosen, A.S., Fung, V., Huck, P., O’Donnell, C.T., Horton, M.K., Truhlar, D.G., Persson, K.A., Notestein, J.M., Snurr, R.Q., (2022): *High-throughput predictions of metal–organic framework electronic properties: theoretical challenges, graph neural networks, and data exploration*. Npj Computational Materials, 8 (1), 112. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00796-6>
- Saeb, M.R., Rabiee, N., Mozafari, M., Verpoort, F., Voskressensky, L.G., Luque, R., (2021): *Metal–Organic Frameworks (MOFs) for Cancer Therapy*. Materials, 14 (23), 7277. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14237277>

- Samaszko-Fiertek, J., Khalatyan, A., Dmochowska, B., Ślusarz, R., Madaj, J., (2023): *Sieci metalo-organiczne typu MOF jako przykład materiałów wykorzystywanych w ukierunkowanej terapii przeciwnowotworowej*. *Wiadomości Chemiczne*, ISSN 0043-5104, e-ISSN 2300-0295, 77 (1-2), 35-53.
- Sharifi-Rad, M., Kaykhaii, M., Khajeh, M., Oveisi, A., (2022): *Synthesis, characterization and application of a zirconium-based MOF-808 functionalized with isonicotinic acid for fast and efficient solid phase extraction of uranium(VI) from wastewater prior to its spectrophotometric determination*. *BMC Chemistry*, 16 (1), 27. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13065-022-00821-1>
- Shöæè, M., Agger, J.R., Anderson, M.W., Attfield, M.P., (2008): *Crystal form, defects and growth of the metal organic framework HKUST-1 revealed by atomic force microscopy*. *CrystEngComm*, 10 (6), 646. DOI: <https://doi.org/10.1039/b718890k>
- Siva, V., Shameem, A., Murugan, A., Athimoolam, S., Vinitha, G., Bahadur, S.A., (2020): *Structural, thermal and electro-optical properties of guanidine based Metal-Organic Framework (MOF)*. *Chinese Journal of Physics*, 68, 764-777. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2020.09.036>
- Tao, C., Wang, J., Chen, R., (2020): *Metal Organic Frameworks-Based Optical Thin Films*. In *Multilayer Thin Films – Versatile Applications for Materials Engineering*. IntechOpen. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.86290>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., (2015): *Physiosorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry*, 87 (9-10), 1051-1069. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Vieira Soares, C., Damasceno Borges, D., Wiersum, A., Martineau, C., Nouar, F., Llewellyn, P.L., Ramsahye, N.A., Serre, C., Maurin, G., Leitão, A.A., (2016). *Adsorption of Small Molecules in the Porous Zirconium-Based Metal Organic Framework MIL-140A (Zr): A Joint Computational-Experimental Approach*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (13), 7192-7200. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01428>
- Winarta, J., Shan, B., McIntyre, S.M., Ye, L., Wang, C., Liu, J., Mu, B., (2020): *A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework*. *Crystal Growth & Design*, 20 (2), 1347-1362. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00955>
- Xie, L.S., Skorupskii, G., Dincă, M., (2020): *Electrically Conductive Metal–Organic Frameworks*. *Chemical Reviews*, 120 (16), 8536-8580. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00766>
- Xu, B., Zhang, H., Mei, H., Sun, D., (2020): *Recent progress in metal-organic framework-based supercapacitor electrode materials*. *Coordination Chemistry Reviews*, 420, 213438. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213438>
- Yang, B., Wheeler, J.I., Sorensen, B., Steagall, R., Nielson, T., Yao, J., Mendez-Arroyo, J., Ess, D.H., (2021): *Computational determination of coordination structure impact on adsorption and acidity of pristine and sulfated MOF-808*. *Materials Advances*, 2 (13), 4246-4254. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1MA00330E>
- Zhang, Y., Khan, A.R., Yang, X., Fu, M., Wang, R., Chi, L., Zhai, G., (2021): *Current advances in versatile metal-organic frameworks for cancer therapy*. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 61, 102266. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102266>
- Zheng, Y., Zhang, X., Su, Z., (2021): *Design of metal–organic framework composites in anti-cancer therapies*. *Nanoscale*, 13 (28), 12102-12118. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1NR02581C>
- Zhou, J., Zeng, C., Ou, H., Yang, Q., Xie, Q., Zeb, A., Lin, X., Ali, Z., Hu, L., (2021): *Metal–organic framework-based materials for full cell systems: a review*. *Journal of Materials Chemistry C*, 9 (34), 11030-11058. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1TC01905H>

Studies on the synthesis and use of MOF metal-organic frameworks, a review of work involving the Strata Mechanics Research Institute of the Polish Academy of Sciences

Abstract

The article presents an overview of selected scientific activities concerning MOF metal-organic frameworks, in which the Strata Mechanics Research Institute of the Polish Academy of Sciences participated in cooperation with other scientific units, including the Faculty of Chemical Engineering and Technology, Cracow University of Technology. The common element in all the works is the use of MOF compounds of various types for the transport, storage, capture and removal processes of selected chemical compounds. The works address the issues of transport of chloroquine derivatives via MOF compounds to targeted cells in the body, thus reducing the cardiotoxicity of this substance. Other works address the issue of effective and safe removal of various toxins from the body using MOFs. Research has been carried out on the creation of a biocidal composite based on MOF compounds, or the improvement of a method for the synthesis of a new type of MOF based on hafnium. In the context of sorption studies in the solid-gas system, the effectiveness of using MOFs as methane storage systems was investigated.

Keywords: metal-organic frameworks, adsorption, capture of CH₄, methane