

Metaloorganické sítě (MOF)

Studijní text pro řešitele Chemické olympiády – kategorie A

Obsah

1. Porézní materiály	2
1.1 Co znamená, že je materiál porézní	2
1.2 Proč jsou porézní materiály žádané	2
1.3 Příklady běžných porézních materiálů	3
1.4 Co rozhoduje o použitelnosti porézního materiálu	3
2. Metaloorganické sítě jako moderní porézní materiály	4
3. Základy koordinační chemie	4
3.1 Koordinčně-kovalentní vazba	4
3.2 Koordinční číslo, dentacita a hapticita	4
3.3 Chelátová a můstková koordinace	4
3.4 Teorie krystalového pole	5
3.5 Tvrdé a měkké Lewisovy kyseliny a báze	7
4. Koordinční polymery a MOF	8
4.1 Koordinční polymer	8
4.2 Metaloorganické sítě	10
4.3 Historický vývoj a retikulární přístup	10
4.4 Stavební bloky MOF	10
4.5 Geometrie uzlů a linkerů a teorie VSEPR	11
4.6 Nejčastější kovy, klastry a linkery	13
4.7 Póry, modularita, topologie a izoretikularita MOF	14
5. Syntéza, aktivace a stabilita MOF	16
5.1 Syntéza MOF	16
5.2 Aktivace MOF	16
5.3 Stabilita MOF	17
5.4 Defekty a flexibilita	17
6. Základy krystalografie	17
6.1 Základní buňka	17
6.2 Krystalografické soustavy	18

6.3 Objem základní buňky.....	20
Z objemu základní buňky lze při známém chemickém složení stanovit i teoretickou hustotu materiálu. U mnoha MOF bývá hustota relativně nízká, protože značnou část objemu jejich struktury tvoří dutiny nebo kanály.	
6.4 Rentgenová difrakce.....	21
7. Porozita materiálů	21
7.1 Rozdělení pórů podle velikosti	21
7.2 Adsorpční izotermy.....	21
7.3 Parametry porozity a jejich stanovení	23
7.4 Selektivita adsorpce.....	24
8. Použití MOF	24
8.1 Skladování plynů	24
8.2 Separace směsí a zachyt oxidu uhličitého	24
8.3 Heterogenní katalýza.....	25
8.4 Zachytávání škodlivin a řízené uvolňování látek	25
9. Shrnutí a kontrolní otázky	25
10. Miniúlohy k procvičení.....	26

1. Porézní materiály

1.1 Co znamená, že je materiál porézní

Porézní materiál obsahuje ve své struktuře dutiny, kanály nebo mezery, do nichž mohou vstupovat jiné částice. Tyto dutiny mohou být pravidelné a dobře definované, nebo naopak nepravidelné a různě propojené. Z chemického hlediska je důležité nejen to, že materiál obsahuje volný prostor, ale také, zda je tento prostor přístupný molekulám z okolí.

Póry dávají pevným látkám vlastnosti, které kompaktní materiály nemají. Molekuly se mohou zachycovat na vnitřním povrchu, pronikat kanály, být tříděny podle velikosti nebo tvaru a v některých případech také reagovat na aktivních místech uvnitř materiálu. Proto se porézní materiály uplatňují při sušení a čištění rozpouštědel, adsorpci plynů, separacích směsí, katalýze i ochraně životního prostředí.

1.2 Proč jsou porézní materiály žádané

Hlavní předností porézních materiálů je velký vnitřní povrch. I malý práškový vzorek může obsahovat obrovské množství vnitřních stěn pórů, na nichž se mohou molekuly adsorbovat. Čím větší je přístupný povrch a vhodněji zvolená chemická povaha pórů, tím účinněji může materiál zachycovat vybrané látky.

Velikost a tvar pórů ovlivňují, které molekuly mohou do materiálu vstoupit. Chemické skupiny na povrchu pórů zase určují, jak silně budou molekuly vázány. Ideální porézní materiál proto často není pouze ten s největším povrchem, ale ten, jehož póry mají správnou velikost, tvar, polaritu a stabilitu pro daný účel.

1.3 Příklady běžných porézních materiálů

Typickým příkladem porézního materiálu jsou zeolity, což jsou přírodní nebo syntetické krystalické hlinitokřemičitany obsahující pravidelnou síť kanálů a dutin. Vyznačují se dobře definovanými mikropóry a vysokou chemickou i tepelnou stabilitou. Běžně se používají například jako molekulová síta, iontoměniče nebo katalyzátory. Jejich nevýhodou je ovšem omezenější chemická variabilita a menší možnost ladit velikost pórů.

Dalším významným zástupcem skupiny porézních materiálů je aktivní uhlí, jež se získává karbonizací vhodných organických materiálů. Výsledný porézní materiál je tvořen převážně uhlíkem. Aktivní uhlí je cenově velmi příznivé, snadno dostupné a vyznačuje se zejména vysokou schopností zachytávat mnohé organické látky, k čemuž se také nejčastěji používá. Jeho póry jsou však obvykle nepravidelné a struktura materiálu je obtížněji definovatelná než v případě krystalických porézních materiálů.

Jiným materiálem s méně pravidelnou strukturou je silikagel, což je amorfni oxid křemičitý. Vyznačuje se zejména velkým povrchem a polárním charakterem pórů. Běžně se používá jako sušidlo, adsorbent nebo stacionární fáze při chromatografické separaci.

Kromě těchto jmenovaných zástupců patří do skupiny porézních materiálů též porézní oxidy, jíly, porézní polymery, aerogely a další skupiny látek. Důležitým členem této rodiny materiálů jsou i metaloorganické sítě (zkráceně MOF, z anglického Metal–Organic Frameworks), které jsou stejně jako zeolity krystalické, a tudíž mají dobře definovanou strukturu, a navíc u nich lze i mimořádně dobře měnit jak velikost pórů, tak chemické vlastnosti jejich vnitřního povrchu, což v případě zeolitů možné není.

1.4 Co rozhoduje o použitelnosti porézního materiálu

Důležitými parametry porézních materiálů, které rozhodují o jejich použitelnosti pro konkrétní aplikace, jsou zejména vlastnosti související s porozitou: velikost pórů, jejich tvar a vzájemné propojení, objem pórů, celkové zastoupení pórů v materiálu a chemická povaha jejich povrchu. Neméně důležitá je také stabilita materiálu a možnost jeho regenerace.

Pro praktické použití je žádoucí, aby materiál nejen účinně adsorboval cílovou látku, ale aby ji bylo možné podle potřeby také uvolnit a materiál použít opakovaně. Proto je nutné sledovat, zda materiál v daném prostředí nepodléhá nežádoucím změnám, například zda se nemění jeho krystalová struktura, nezmenšuje se objem pórů nebo neklesá adsorpční kapacita.

U porézních materiálů je tato otázka obzvláště důležitá, protože přítomnost volného prostoru ve struktuře může být z hlediska stability nevýhodná. Mnohé porézní struktury proto mohou být citlivé na změnu teploty, vlhkost, působení rozpouštědel nebo opakovanou adsorpci a desorpci. Při hodnocení porézního materiálu je tedy nutné posuzovat nejen jeho počáteční vlastnosti, ale i to, zda si je dokáže zachovat při dlouhodobém nebo opakovaném použití.

2. Metaloorganické sítě jako moderní porézní materiály

Metalooorganické sítě, MOF, patří mezi nejzajímavější materiály současné anorganické a materiálové chemie. Jde o látky tvořené kovovými ionty nebo klastry kovů a organickými molekulami, které jsou navzájem propojeny do pravidelné trojrozměrné struktury.

Výsledkem bývá porézní materiál s velkým vnitřním povrchem. Právě schopnost vytvářet dutiny přesně definovaného tvaru a velikosti činí MOF mimořádně zajímavými pro adsorpci plynů, separace směsí, zachytávání škodlivin z vody i pro katalýzu.

Velkou výhodou MOF je jejich modularita. Změnou kovu, typu kovového uzlu nebo organické spojky (tzv. linkeru) lze poměrně cíleně měnit velikost pórů, chemickou povahu vnitřního povrchu i výslednou stabilitu materiálu. Zároveň je však třeba pamatovat na to, že ne každá navržená kombinace kovu a linkeru skutečně vytvoří stabilní porézní krystalickou síť.

3. Základy koordinační chemie

3.1 Koordinčně-kovalentní vazba

Základním typem chemické vazby, která drží strukturu MOF pohromadě, je koordinčně-kovalentní vazba. Jde o zvláštní případ kovalentní vazby, v níž jsou oba elektrony vazebného páru poskytovány jedním vazebným partnerem. Částice, která elektronový pár přijímá, se nazývá akceptor nebo též podle Lewisovy teorie kyselin a zásad Lewisova kyselina. Naopak částice, která jej poskytuje, se chová jako donor, tedy Lewisova báze. V koordinační chemii se akceptor elektronů nazývá centrální atom a obvykle jím bývá kation kovu. Donorový partner je označován jako ligand a obvykle jde o anion nebo neutrální molekulu obsahující alespoň jeden atom s alespoň jedním nevazebným elektronovým párem.

3.2 Koordinanční číslo, dentacita a hapticita

V koordinační chemii se používá několik ustálených pojmů, které popisují koordinační chování ligandů i centrálních atomů. Koordinanční číslo udává počet donorových atomů přímo vázaných na centrální atom. U přechodných kovů bývá nejčastější koordinanční číslo 4 nebo 6, ale v konkrétních případech závisí na velikosti kovu, jeho oxidačním čísle i typu ligandů.

Pojem dentacita vyjadřuje, kolika donorovými atomy se jeden ligand váže na tentýž kov. Monodentátní ligand se váže jedním donorovým atomem, bidentátní dvěma a polydentátní více donorovými atomy. Pro tvorbu MOF je však klíčová nejen dentacita ligandů, ale také jejich schopnost propojovat více kovových center. Ligand vhodný pro tvorbu MOF může obsahovat i funkční skupiny, které se jednotlivě koordinují pouze monodentátně. Musí však obsahovat alespoň dvě vhodná koordinanční místa, aby mohl propojit různá kovová centra a umožnit vznik polymerní struktury.

Od dentacity je třeba odlišit hapticitu, což je pojem používaný hlavně v organokovové chemii. Hapticita popisuje, kolik sousedních atomů jednoho π -systému se podílí na vazbě ke kovu; značí se symbolem η . V chemii MOF se s tímto pojmem setkáme spíše okrajově.

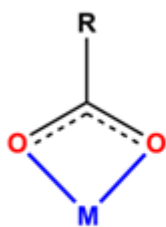
3.3 Chelátová a můstková koordinace

U ligandů obsahujících více donorových atomů nebo více koordinančních skupin existuje několik speciálních způsobů koordinace. Stejný ligand se totiž nemusí vždy vázat pouze jedním jednoduchým způsobem: může

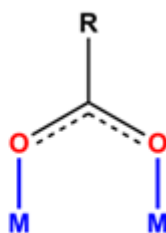
se navázat více donorovými atomy na totéž kovové centrum, nebo naopak propojit více různých kovových center. Právě tyto rozdíly jsou pro chemii koordinačních polymerů a MOF velmi důležité.

Chelátovou koordinací (z řeckého *chelōs* – klepeto) se nazývá případ, kdy se jeden ligand váže více donorovými atomy na tentýž kovový atom, čímž cyklus obsahující koordinované kovové centrum (viz Obr. 1). Takové komplexy bývají často stabilnější než odpovídající komplexy s monodentátními ligandy, zvláště pak v případech, kdy je výsledkem koordinace pětičlenný nebo šestičlenný cyklus. Tento jev se nazývá chelátový efekt. Stabilita menších chelátových cyklů bývá nižší z důvodu příliš velkého sterického napětí, zatímco v případě větších vzdáleností mezi donorovými atomy v ligandu již klesá pravděpodobnost současné koordinaci obou z nich k témuž kovovému kationtu.

Při můstkové koordinaci se ligand váže na dvě kovová centra nebo i více kovových center současně. Takový ligand tedy přemostňuje kovové uzly. Právě můstkové ligandy jsou pro vznik koordinačních polymerů a MOF zásadní. Důležitá je nejen přítomnost donorových atomů, ale i jejich vzájemná poloha v molekule linkeru. Můstkové ligandy se v chemických vzorcích označují řeckým písmenem μ , často ještě doplněným číslicí (např. μ_2). Tento symbol udává, kolik kovových center daný ligand nebo donorový atom přemostňuje. Pokud se ligand váže současně na dvě kovová centra, označuje se jako μ_2 -ligand. Ligand propojující tři kovová centra se označuje jako μ_3 -ligand, při propojení čtyř kovových center jako μ_4 -ligand atd. Například hydroxidový ion OH^- může v různých strukturách vystupovat jako μ_2 -OH, pokud přemostňuje dva kovové ionty, nebo jako μ_3 -OH, pokud je koordinovaný ke třem různým kovovým centrům.



Chelátová koordinace



Můstková koordinace

Obr. 1: Znárodnění chelátové a můstkové koordinace karboxylátového aniontu. Při chelátové koordinaci je vznikající cyklus čtyřčlenný s vysokým sterickým napětím, proto karboxyláty upřednostňují můstkovou koordinaci.

3.4 Teorie krystalového pole

Ačkoliv hlavními sledovanými parametry MOF jsou často ty, které souvisejí s jejich porézní povahou, tedy velikost pórů, měrný povrch nebo schopnost adsorbovat určité molekuly, užité vlastnosti MOF jsou do značné míry ovlivňovány také povahou kovového centra. Kovový ion může určovat nejen geometrii uzlu a tím i výslednou strukturu sítě, ale také barvu, magnetické chování, redoxní vlastnosti, katalytickou aktivitu nebo stabilitu materiálu. Pro pochopení těchto vlastností je užitečná teorie krystalového pole.

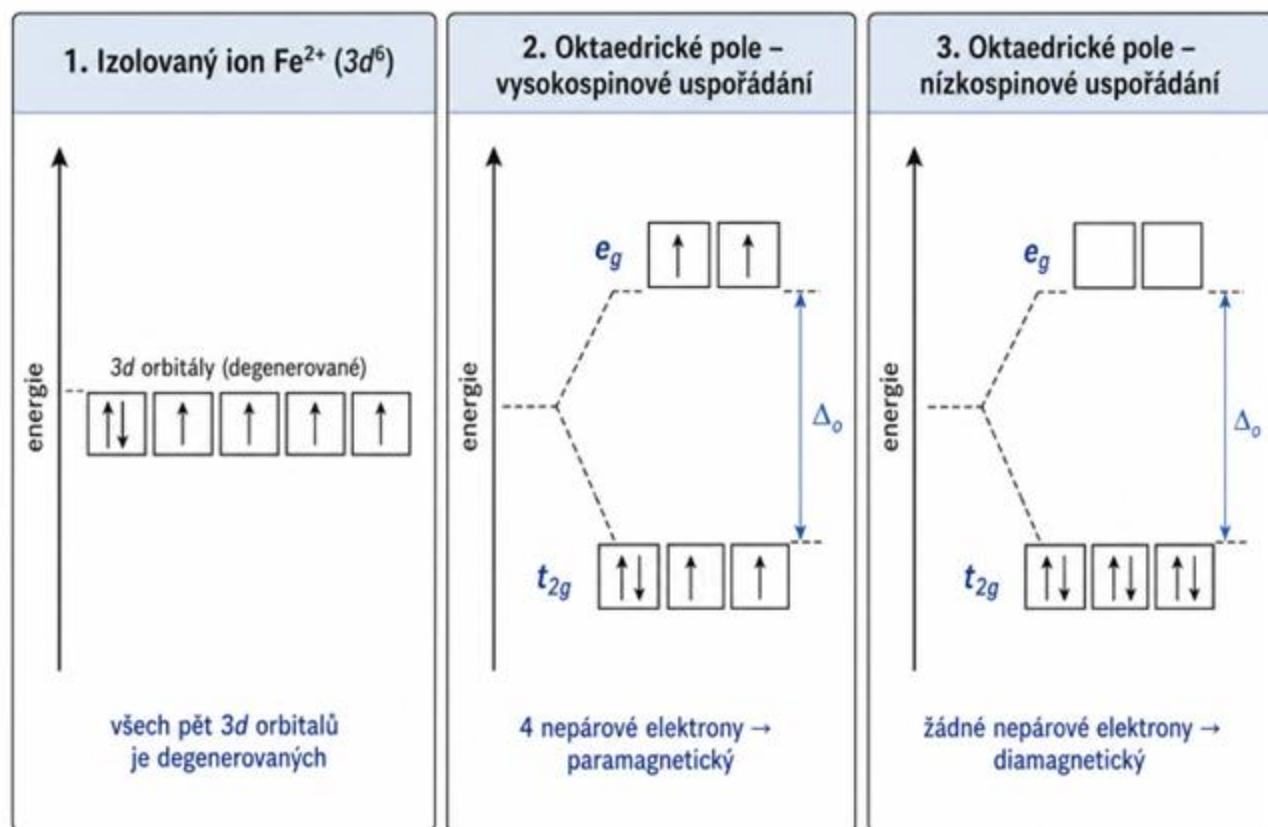
V izolovaném iontu přechodného kovu má všech pět *d*-orbitalů stejnou energii. Pokud je však kovový ion obklopen ligandy, působí na *d*-orbitály elektrické pole vytvářené donorovými atomy ligandů. Protože jednotlivé *d*-orbitály mají v prostoru různou orientaci, nejsou přítomnými ligandy ovlivňovány stejně. Některé orbitály míří více směrem k ligandům, a jejich energie se proto zvýší díky elektrostatické repulzi více, zatímco jiné orbitály jsou vůči ligandům orientovány méně přímo a zůstávají energeticky výhodnější. Tím dochází ke štěpení energetických hladin *d*-orbitalů. Tento model se nazývá teorie krystalového pole.

V oktaedrickém poli je kovové centrum obklopeno šesti ligandy umístěnými ve směrech os x , y a z . Orbitaly $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} míří přímo k ligandům, a proto mají vyšší energii. Společně tvoří hladinu označovanou e_g . Zbývající tři orbitaly d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} míří mezi ligandy, a jsou proto energeticky výhodnější; tvoří hladinu označovanou t_{2g} . Označení hladin vyplývá z matematické teorie grup, detailně se jím zabývat nebudeme, ale je užitečné si toto označení zapamatovat, protože oktaedrické uspořádání je velmi časté a v teorii krystalového pole je toto označení běžně používáno. Energetický rozdíl mezi těmito dvěma hladinami se označuje jako štěpení krystalového pole (Δ_o). Podobně lze štěpení krystalového pole odvodit i pro další geometrie koordinační sféry.

Velikost tohoto štěpení závisí na kovovém iontu, jeho oxidačním čísle, geometrii komplexu, a především na povaze ligandů. Některé ligandy vytvářejí slabé krystalové pole a způsobují malé štěpení d -orbitalů, jiné vytvářejí silné krystalové pole a štěpení je větší. To rozhoduje o způsobu zaplňování d -orbitalů elektrony.

Elektrony se při obsazování orbitalů řídí dvěma protichůdnými požadavky. Na jedné straně je energeticky výhodné obsadit orbitaly s nižší energií, na druhé straně je energeticky nevýhodné párovat dva elektrony v jednom orbitalu. Pokud je štěpení krystalového pole malé, elektrony raději obsazují i energeticky vyšší orbitaly jednotlivě, aby se nemusely párovat. Vzniká tak vysokospinové uspořádání s větším počtem nepárových elektronů. Pokud je štěpení velké, je výhodnější spárovat elektrony v nižších orbitalech. Vzniká nízkospinové uspořádání s menším počtem nepárových elektronů.

Rozdíl mezi vysokospinovým a nízkospinovým uspořádáním lze ukázat například na iontu Fe^{2+} , který má elektronovou konfiguraci d^6 (viz Obr. 2). V oktaedrickém komplexu se slabým ligandovým polem se šest elektronů rozmístí tak, aby počet nepárových elektronů byl co největší. Takový vysokospinový komplex Fe^{2+} má čtyři nepárové elektrony, a je proto paramagnetický. V silném ligandovém poli se elektrony přednostně spárují v nižší hladině t_{2g} . Vzniklý nízkospinový komplex Fe^{2+} nemá žádné nepárové elektrony, a je diamagnetický.



Obr. 2: Elektronová konfigurace izolovaného iontu Fe^{2+} a téhož iontu ve slabém a silném oktaedrickém ligandovém poli, kde vytváří vysokospinové, respektive nízko-spinové uspořádání.

Magnetické vlastnosti komplexů tedy úzce souvisejí s počtem nepárových elektronů. Látky obsahující nepárové elektrony jsou paramagnetické a jsou přitahovány magnetickým polem. Naopak látky, v nichž jsou všechny elektrony spárované, jsou diamagnetické a jsou vnějším magnetickým polem slabě odpuzovány.

V tetraedrickém poli je uspořádání ligandů jiné než v poli oktaedrickém a také rozštěpení d -orbitalů je menší. Pořadí hladin je opačné než u oktaedrického pole: orbitály d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} mají vyšší energii než orbitály $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} . Protože je štěpení v tetraedrických komplexech obvykle malé, bývají tetraedrické komplexy přechodných kovů téměř výhradně vysokospinové.

Teorie krystalového pole tak pomáhá vysvětlit, proč se komplexy různých kovů a ligandů liší barvou, magnetickými vlastnostmi i stabilitou. V kontextu MOF připomíná, že kovový uzel není pouze geometrickým spojovacím bodem sítě, ale může významně přispívat k funkčním vlastnostem celého materiálu.

3.5 Tvrdé a měkké Lewisovy kyseliny a báze

Teorie tvrdých a měkkých Lewisových kyselin a bází, označovaná jako HSAB (z anglického Hard and Soft Acids and Bases), představuje užitečný kvalitativní nástroj pro odhad stability koordinačních sloučenin obecně, tedy včetně koordinačních polymerů a MOF. Volba vhodné dvojice kov–linker proto významně ovlivňuje nejen vznik dané struktury, ale také její krystalinitu, rozměrnost (viz kapitola 4.7) a chemickou stabilitu.

Na základě teorie HSAB lze Lewisovy kyseliny i báze rozdělit do dvou kategorií, na tzv. tvrdé a měkké, přičemž platí, že měkké kyseliny a báze tvoří koordinační vazby více podobné klasickým kovalentním vazbám, zatímco koordinační vazby mezi tvrdými kyselinami a bázemi se svým charakterem více blíží vazbám iontovým.

Tvrdé Lewisovy kyseliny bývají malé, málo polarizovatelné a často nesou vyšší kladný náboj; typicky mezi ně patří například Al^{3+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} nebo ionty lanthanoidů. Naproti tomu mezi tvrdé báze se řadí ty, které se koordinují prostřednictvím málo polarizovatelných donorových atomů, nejčastěji kyslíkem. Do této skupiny proto patří například karboxyláty, fosfonáty, fosfináty (viz kapitola 4.6), hydroxidový ion nebo oxidové ligandy. V případě fosfonátů a fosfinátů je důležité zdůraznit, že se jedná o anionty organických kyselin fosforu, které se ke kovovým iontům vážou prostřednictvím kyslíkových atomů skupiny P–O, nikoli přímo přes atom fosforu. Z hlediska HSAB se tedy uplatňují jako tvrdé kyslíkaté báze.

Naopak mezi měkké Lewisovy kyseliny a báze patří obecně lépe polarizovatelné kovové ionty a ligandy. Měkké kovové ionty, například Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} nebo Pt^{2+} , typicky preferují nižší koordinační čísla a směrovější koordinační geometrie, například lineární, trigonální nebo čtvercově planární uspořádání. Taková prostředí mohou být velmi vhodná pro přípravu diskrétních komplexů nebo jedno- či dvourozměrných koordinačních polymerů, ale pro tvorbu robustních trojrozměrných porézních sítí bývají méně výhodná. Nízká konektivita kovového centra totiž omezuje počet směrů, do nichž může být síť rozvíjena.

Oproti tomu jednou z výhod tvrdých vícenásobně nabitých kovových iontů je jejich častější schopnost dosahovat vyšších koordinačních čísel. Tvrdé kovové kationty mohou navíc vytvářet vysoce propojené polynukleární anorganické stavební jednotky, tzv. klastry, z nichž vycházejí vazby do několika směrů. Právě taková konektivita je výhodná pro vznik dvourozměrných a zejména trojrozměrných koordinačních sítí. Tetraedrické, oktaedrické nebo vícejaderné kovové motivy umožňují efektivní prostorové propojení linkerů a tím i tvorbu porézních struktur.

Obecně platí, že tvrdé kyseliny přednostně interagují s tvrdými bázemi a měkké kyseliny s měkkými bázemi. V chemii MOF se proto velmi často využívají kombinace tvrdších kovových iontů s kyslíkatými donorovými skupinami, zejména s karboxyláty, fosfonáty nebo fosfináty (viz kapitola 4.6). Takové vazby M–O mají často výrazný iontový charakter a mohou vést k termodynamicky stabilním koordinačním vazbám. To je důležité zejména proto, že struktury MOF nejsou tvořeny izolovanými molekulami, ale jedná se o provázané sítě, jejichž stabilita závisí na opakovaném propojení kovových center a organických ligandů v celém krystalu.

4. Koordinační polymery a MOF

4.1 Koordinační polymer

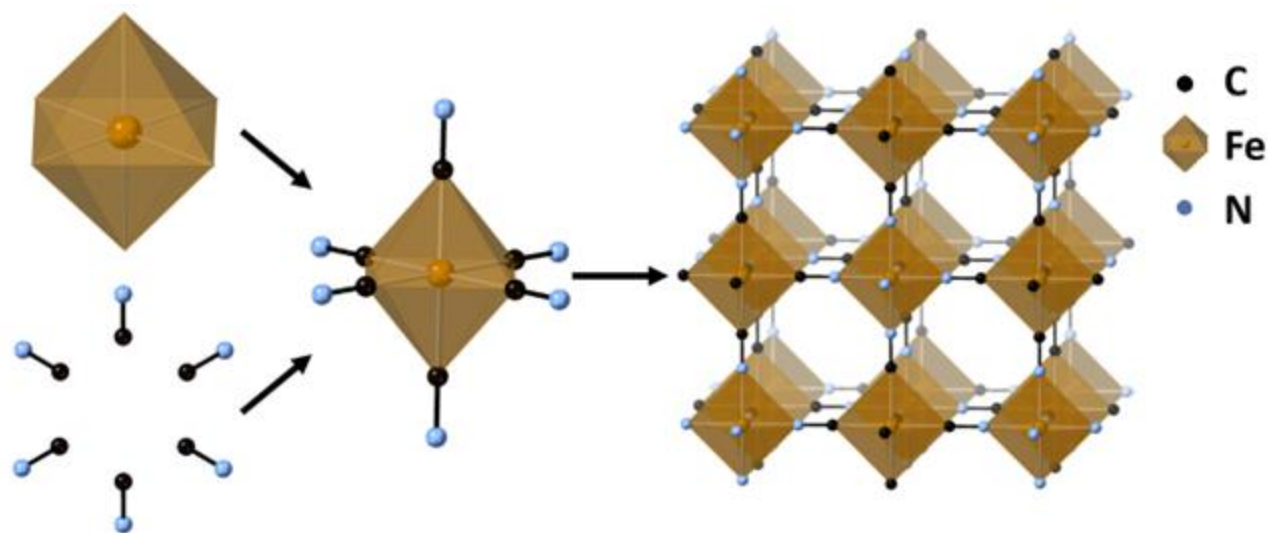
Polymery patří mezi látky, se kterými se setkáváme každý den, takže nejspíš není potřeba je dlouze představovat. Typickými příklady jsou jednak přírodní polymery, například celulóza nebo škrob, ale také syntetické materiály, jako je polyethylen, polypropylen nebo polystyren. Princip vzniku polymeru spočívá v tom, že se menší stavební jednotky, označované jako monomery, opakovaně spojují do větších struktur, v nichž se základní stavební jednotka pravidelně opakuje. Tyto struktury přitom nemusí mít pouze podobu jednoduchých lineárních řetězců, jak si většina lidí představí. I klasické organické polymery mohou být rozvětvené, nebo dokonce zesíťované, když jsou jednotlivé řetězce navzájem propojeny do trojrozměrné sítě. Právě prostorové uspořádání polymerních řetězců významně ovlivňuje vlastnosti výsledného materiálu.

Podobnou představu lze využít také u koordinačních polymerů. V jejich případě však nejsou opakující se jednotky propojeny klasickými kovalentními vazbami mezi organickými monomery, ale koordinačními vazbami mezi kovovými centry a ligandy. Kovový ion nebo kovový klastr zde vystupuje jako uzel, zatímco ligand může jednotlivá kovová centra propojovat. Pokud se takové propojování pravidelně opakuje, vzniká rozšířená struktura, kterou označujeme jako koordinační polymer.

Koordinační polymery mohou mít různou rozměrnost. V nejjednodušším případě vznikají jednorozměrné řetězce, ve kterých se kovová centra a ligandy střídají v jednom směru. Takový materiál může být krystalický a pravidelný, ale sám o sobě ještě netvoří prostorovou síť s dutinami přístupnými ze všech směrů.

Při propojení do dvou směrů vznikají vrstevnaté, tedy dvourozměrné koordinační polymery. Vrstvy mohou být mezi sebou drženy slabšími interakcemi, tedy vodíkovými vazbami nebo van der Waalsovými interakcemi (např. elektrostatickými silami). Některé vrstvené materiály mohou obsahovat mezery mezi vrstvami, ale jejich porozita bývá často citlivá na způsob uspořádání vrstev.

Pokud se vazby šíří do všech tří prostorových směrů, vzniká trojrozměrná koordinační síť. Klasickým a historicky významným příkladem trojrozměrného koordinačního polymeru je berlínská modř (viz Obr. 3). Tato intenzivně modrá látka je tvořena železnatými a železitými centry propojenými kyanidovými ligandy. Kyanidový ligand zde působí jako můstek mezi dvěma kovovými centry, protože se jedním koncem váže přes uhlík a druhým přes dusík. Berlínská modř tak dobře ukazuje základní princip koordinačních polymerů: kovová centra nejsou přítomna jako izolované komplexy, ale jsou vzájemně propojena můstkujícími ligandy do rozšířené struktury.



Obr. 3: Struktura berlínské modři, v níž se střídají šestkrát koordinované ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} spojené můstkovými $\text{C}\equiv\text{N}^-$ ligandy.

Rozdíl mezi 1D, 2D a 3D strukturou proto není jen geometrický; zásadně ovlivňuje mechanickou stabilitu, přístupnost pórů i možné použití materiálu. Speciálním případem trojrozměrných koordinačních polymerů jsou materiály označované jako metaloorganické sítě.

4.2 Metaloorganické sítě

Metalooorganické sítě (MOF) jsou zvláštní skupinou trojrozměrných koordinačních polymerů. Aby bylo možné látku zařadit mezi MOF, požaduje se obvykle, aby byla krystalická, měla trojrozměrnou síťovou strukturu a obsahovala volný prostor, tedy póry.

MOF jsou tedy porézní krystalické trojrozměrné koordinační polymery. Tato definice zdůrazňuje dva klíčové rysy: periodické uspořádání stavebních bloků a přítomnost vnitřního prostoru, který může být přístupný pro malé molekuly. Pokud je látka sice koordinačním polymerem, ale neobsahuje přístupné póry, nemusí být vhodné ji označovat jako MOF v užším smyslu.

4.3 Historický vývoj a retikulární přístup

Koordinační polymery byly známy dlouho před tím, než se začal běžně používat pojem MOF. Původně se často jednalo o struktury popisované hlavně z hlediska koordinační chemie a krystalografie. Postupně se však ukázalo, že některé z těchto látek mohou obsahovat trvalé póry a chovat se jako funkční porézní materiály. K tomuto zjištění významně přispěly práce tří nositelů Nobelovy ceny za chemii za rok 2025, jmenovitě Richarda Robsona, Susumua Kitagawy a Omara M. Yaghiho.

Práce Richarda Robsona z konce 80. let 20. století ukázala, že kovové ionty a organické ligandy lze chápat jako stavební prvky s určitou geometrií. V roce 1989 připravil prostorovou koordinační síť založenou na iontech Cu^+ a čtyřramenném organickém ligandu, která připomínala diamantovou strukturu a obsahovala rozsáhlé dutiny. Přestože tento materiál nebyl příliš stabilní, šlo o zásadní ukázkou toho, že lze cíleně navrhovat krystalické molekulární architektury s vnitřním prostorem.

Další významný posun přinesly práce Susumua Kitagawy. Ten ukázal, že některé koordinační sítě mohou mít otevřené kanály, do nichž mohou vstupovat molekuly plynů, a že tyto molekuly mohou být z materiálu opět uvolňovány, aniž by se celá struktura zhroutila. Tím se koordinační polymery začaly výrazněji chápat nejen jako zajímavé krystalové struktury, ale jako materiály schopné interakce s hostujícími molekulami.

Omar M. Yaghi pak významně přispěl k tomu, že se z této oblasti stal samostatný a systematicky rozvíjený obor. Zavedl a rozvinul pojem retikulární chemie, tedy přístup založený na „sešívání“ předem definovaných stavebních bloků do rozšířených krystalických sítí. V tomto pojetí lze kovové uzly nebo klastry a organické linkery chápat jako stavební bloky s určitou geometrií a konektivitou. Jejich vhodnou kombinací lze předem odhadovat, jaký typ sítě může vzniknout, a zároveň cíleně měnit velikost pórů, chemické prostředí v dutinách nebo funkční vlastnosti materiálu.

Retikulární přístup však neznamená, že lze výsledek syntézy vždy přesně předpovědět. Reálnou strukturu ovlivňují rozpouštědlo, teplota, pH, rychlost krystalizace, přítomnost modulátorů i stabilita vznikajících vazeb. Přesto jde o zásadní rozdíl oproti čistě empirickému hledání nových látek: cílem je navrhovat materiály s póry a funkčními skupinami vhodnými pro konkrétní úlohu.

4.4 Stavební bloky MOF

Struktura MOF je tvořena dvěma základními typy stavebních prvků: kovovými uzly a více vaznými organickými ligandy, které se v terminologii MOF obvykle označují jako linkery. Kovovým uzlem může být jednotlivý kovový ion, ale velmi často také vícejaderný kovový klaster. Právě tyto opakující se konstrukční motivy se v

chemii MOF označují jako sekundární stavební jednotky neboli SBU (z anglického secondary building unit). SBU tedy může být tvořena jedním kovovým centrem, v mnoha případech však jde o polynukleární anorganickou jednotku, v níž jsou jednotlivé kovové ionty navzájem propojeny můstkujícími donorovými atomy linkerů, případně také oxidovými či hydroxidovými ligandy nebo koordinovanými molekulami vody.

Organický linker je molekula obsahující alespoň dvě donorová místa, takže může spojovat více kovových uzlů. Délka, tuhost a prostorový tvar linkeru výrazně ovlivňují výslednou architekturu materiálu: podle povahy použitých stavebních jednotek může vzniknout jednorozměrný řetězec, dvourozměrná vrstva, kompaktní trojrozměrná síť nebo porézní struktura. Vznik rozšířené struktury je umožněn koordinačně-kovalentními vazbami mezi kovovými centry a donorovými atomy linkerů.

Zvlášť důležitá je v tomto ohledu můstková koordinace. Karboxyláty, fosfonáty nebo fosfináty (viz kapitola 4.6) se prostřednictvím kyslíkových donorových atomů často nevážou pouze k jednomu kovovému centru, ale mohou současně koordinovat dvě kovová centra nebo i více. Tím propojují jednotlivé kovové ionty do dimerních, oligomerních nebo rozsáhlejších polynukleárních motivů. Zejména fosfonátové a fosfinátové skupiny mohou díky různým koordinačním módům vytvářet poměrně komplexní můstkující uspořádání, která podporují vznik stabilních SBU.

Výhodou tvrdých, často vícenásobně nabitých kovových iontů je jejich sklon vytvářet pevné vazby s kyslíkatými donorovými skupinami a zároveň dosahovat vyšších koordinačních čísel. Díky tomu mohou vznikat vysoce propojené SBU, které se nechovají jen jako soubor jednotlivých kovových iontů, ale jako větší anorganické uzly s určitou geometrií a konektivitou. Z jednoho takového uzlu může vycházet několik vazeb směrem k různým organickým linkerům, což umožňuje pravidelné rozvíjení struktury do dvou nebo tří prostorových směrů.

Tvorba polynukleárních SBU je proto pro MOF zásadní. Vysoká konektivita kovových klastrů usnadňuje vznik rozšířených, často trojrozměrných sítí, zatímco pevný vícejaderný uzel může omezovat flexibilitu struktury a přispívat ke stabilitě porézní struktury. Tetraedrické, oktaedrické nebo obecně vícejaderné kovové motivy tak umožňují efektivní prostorové propojení linkerů a představují jeden z hlavních důvodů, proč jsou MOF schopny vytvářet pravidelné, krystalické a často trvale porézní koordinační sítě.

4.5 Geometrie uzlů a linkerů a teorie VSEPR

Kovové uzly i linkery lze v prvním přiblížení chápat jako dílky stavebnice s určitým počtem směrů, do nichž se mohou napojovat další stavební jednotky. Tyto směry odpovídají geometriím známým z molekulové a koordinační chemie: lineární, trigonálně planární, tetraedrické, čtvercově planární nebo oktaedrické.

Takové geometrie dobře odpovídají symetriím, které lze periodicky opakovat v krystalické mříži. Naopak například pravidelná pentagonální geometrie se v periodických strukturách uplatňuje jen omezeně, neboť pětiúhelníková symetrie neumožňuje jednoduché periodické vyplnění prostoru.

K odhadu geometrie jednotlivých stavebních bloků lze využít teorii VSEPR (z anglického Valence Shell Electron Pair Repulsion). Tato teorie vychází z předpokladu, že elektronové páry ve valenční slupce centrálního atomu se navzájem odpuzují a uspořádají se v prostoru tak, aby bylo toto odpuzování co nejmenší. Výsledkem je charakteristická geometrie, která určuje směr vazeb a tím i tvar molekuly nebo stavebního bloku. U organických linkerů poskytuje teorie VSEPR velmi dobrý prvotní odhad tvaru molekuly. U

kovových center je však výsledná geometrie kromě elektronové konfigurace ovlivněna ještě i povahou kovového iontu, jeho koordinačním číslem, ligandovým polem a sterickými nároky ligandů.

V teorii VSEPR se hovoří o tzv. elektronových doménách, tedy oblastech kolem centrálního atomu se zvýšenou elektronovou hustotou. Za jednu elektronovou doménu se považuje každá jednoduchá, dvojná nebo trojná vazba i každý nevazebný elektronový pár. Teorie tedy při základním určování geometrie nerozlišuje jednoduchou a násobnou vazbu. Každá vazba bez ohledu na její řád představuje jednu oblast elektronové hustoty. Základní elektronová geometrie atomu závisí především na celkovém počtu těchto domén.

Je důležité odlišovat elektronovou geometrii a skutečný tvar částice. Elektronová geometrie popisuje rozmístění všech elektronových domén kolem centrálního atomu, tedy vazebných i nevazebných elektronových párů. Skutečný tvar molekuly nebo koordinační jednotky je naproti tomu dán pouze polohou atomů. Nevazebné elektronové páry se do tvaru částice obvykle nezahrnují jako samostatné vrcholy, přesto jej výrazně ovlivňují. Částice se stejnou elektronovou geometrií tak mohou mít různé tvary podle toho, kolik nevazebných elektronových párů je na centrálním atomu přítomno.

S teorií VSEPR úzce souvisí pojem hybridizace. Při hybridizaci se kombinují valenční orbitály centrálního atomu, nejčastěji orbitály s a p , v některých případech se ve středoškolském popisu uvažuje také zapojení orbitalů d . Tím vznikají nové hybridní orbitály vhodné prostorové orientace pro tvorbu vazeb. Nejčastěji se setkáváme s hybridizacemi sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d a sp^3d^2 . Na hybridizaci se běžně nepodílejí orbitály vnitřních elektronových slupek, ani orbitály podílející se na tvorbě π -vazeb.

Vztah mezi hybridizací a geometrií je velmi úzký: hybridizace sp odpovídá lineární elektronové geometrii, sp^2 geometrii trigonálně planární, sp^3 geometrii tetraedrické, sp^3d geometrii trigonálně bipyramidální a sp^3d^2 geometrii oktaedrické. Pokud jsou však některými elektronovými doménami centrálního atomu nevazebné elektronové páry, skutečný tvar částice se od elektronové geometrie liší. Například částice AX_3E , kde A značí centrální atom, X vazebné partnery a E nevazebný elektronový pár centrálního atomu, má tetraedrickou elektronovou geometrii, ale její skutečný tvar je trigonálně pyramidální. Stejně tak částice AX_2E_2 má tetraedrickou elektronovou geometrii, avšak její tvar je lomený. Obdobně jsou z trigonálně bipyramidální elektronové geometrie odvozeny tvary houpačkový, ve tvaru písmene T nebo lineární a z oktaedrické elektronové geometrie například tvar čtvercově pyramidální nebo čtvercově planární (viz Tabulka 1).

Tabulka 1: Nejčastější tvary molekulárních fragmentů přítomných ve strukturách MOF.

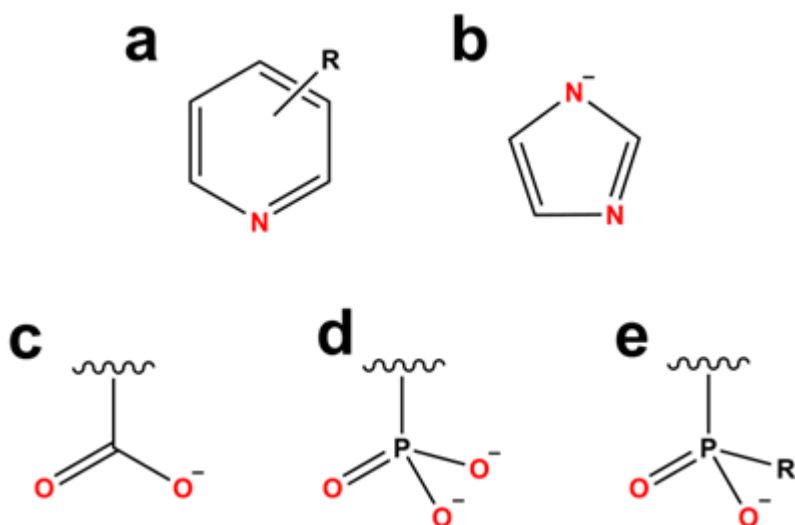
AXE značení	Počet elektronových domén	Počet nevazebných elektronových párů	Elektronová geometrie	Tvar částice	Hybridizace	Typický vazebný úhel
AX_2	2	0	lineární	lineární	sp	180°
AX_3	3	0	trigonálně planární	trigonálně planární	sp^2	120°
AX_2E	3	1	trigonálně planární	lomený	sp^2	$< 120^\circ$
AX_4	4	0	tetraedrická	tetraedrický	sp^3	$109,5^\circ$
AX_3E	4	1	tetraedrická	trigonálně pyramidální	sp^3	$\approx 107^\circ$

AX_2E_2	4	2	tetraedrická	lomený	sp^3	$\approx 104,5^\circ$
AX_5	5	0	trigonálně bipyramidální	trigonálně bipyramidální	sp^3d	$90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$
AX_4E	5	1	trigonálně bipyramidální	houpačkový	sp^3d	$< 90^\circ, < 120^\circ, < 180^\circ$
AX_3E_2	5	2	trigonálně bipyramidální	tvar písmene T	sp^3d	$\approx 90^\circ, 180^\circ$
AX_2E_3	5	3	trigonálně bipyramidální	lineární	sp^3d	180°
AX_6	6	0	oktaedrická	oktaedrický	sp^3d^2	$90^\circ, 180^\circ$
AX_5E	6	1	oktaedrická	čtvercově pyramidální	sp^3d^2	$\approx 90^\circ, 180^\circ$
AX_4E_2	6	2	oktaedrická	čtvercově planární	sp^3d^2	$90^\circ, 180^\circ$

4.6 Nejčastější kovy, klastry a linkery

Jak již bylo uvedeno, v chemii MOF se často uplatňují kovové ionty, které lze z hlediska teorie HSAB řadit mezi spíše tvrdší Lewisovy kyseliny. Typickými příklady jsou Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} nebo ionty lanthanoidů. Tyto kovy mohou vystupovat jako samostatná koordinační centra, velmi často však vytvářejí také vícejaderné anorganické stavební jednotky, tedy SBU. V nich je definovaný počet kovových iontů propojen můstkujícími atomy kyslíku, hydroxidovými skupinami, molekulami vody nebo donorovými skupinami samotných linkerů, například karboxyláty, fosfonáty či fosfináty. Takové polynukleární uzly mají zásadní význam, protože zvyšují konektivitu sítě a umožňují vznik pravidelných dvourozměrných nebo trojrozměrných frameworků.

Mezi běžné linkery patří dikarboxylové, trikarboxylové nebo tetrakarboxylové kyseliny, dále dusíkaté heterocykly, imidazoláty nebo fosfonátové a fosfinátové ligandy (viz Obr. 4). Zdaleka nejčastěji se používají karboxylové kyseliny, které po deprotonaci poskytují karboxylátové skupiny. Ty dobře koordinují na kovová centra a mohou se vázat různými způsoby: monodentátně, chelátově i můstkově. Právě můstková koordinace je zvláště důležitá, protože umožňuje propojovat více kovových iontů a podílet se na tvorbě vícejaderných SBU. Vazby kov–kyslík bývají u tvrdších kovových iontů dostatečně pevné a často vedou ke stabilním koordinačním sítím.



Obr. 4: Typy ligandů nejčastěji používané pro tvorbu struktur MOF s červeně vyznačenými potenciálními donorovými atomy; a) dusíkatý heterocyklus pyridinového typu, b) imidazolátový anion, c) karboxylátový anion, d) fosfonátový anion, e) fosfinátový anion.

Důležitá však není pouze povaha donorové skupiny, ale také organická kostra linkeru. Aby bylo možné vytvářet pravidelné a trvale porézní struktury, musí linker udržovat poměrně přesnou vzdálenost a orientaci mezi donorovými skupinami. Proto se v MOF často používají rigidní linkery odvozené od aromatických uhlovodíků, například deriváty benzenu, bifenyly, terfenyly nebo triazinu. Aromatické jádro omezuje volnou rotaci a ohyb molekuly, takže linker lépe zachovává svůj tvar během krystalizace i po odstranění molekul rozpouštědla z pórů. Vhodnou volbou délky, tuhosti a prostorového tvaru organické kostry lze proto ovlivnit, zda vznikne kompaktní struktura nebo otevřená síť s póry určité velikosti a tvaru.

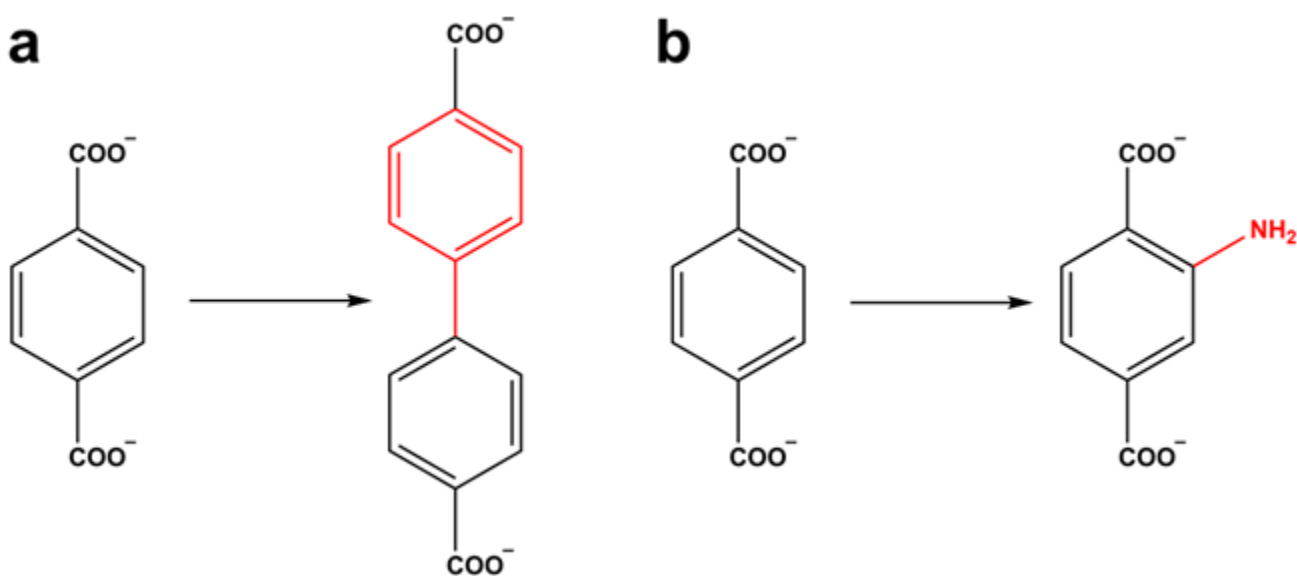
4.7 Póry, modularita, topologie a izoretikularita MOF

Typická struktura MOF připomíná prostorovou mřížku, v níž mezi kovovými uzly a organickými linkery vznikají dutiny a kanály. Právě přítomnost těchto pórů je jedním z hlavních důvodů, proč jsou MOF studovány jako funkční porézní materiály. Póry mohou adsorbovat plyny, například CO_2 , CH_4 nebo H_2 , zachytávat molekuly z vodného prostředí a poskytovat prostor pro katalytické děje. Z praktického hlediska je důležité také zachytávání emergentních polutantů, tedy látek, které se v životním prostředí vyskytují často v nízkých koncentracích, ale běžné čistírenské procesy je odstraňují jen omezeně. Patří mezi ně například některá léčiva, agrochemikálie nebo přídatné látky obsažené v plastech a jiných materiálech.

Ve srovnání s tradičními porézními materiály, jako jsou zeolity, aktivní uhlí nebo silikagel, nabízejí MOF jedinečnou kombinaci krystalinity, vysoké porozity a chemické variability. Zeolity jsou velmi stabilní a mají pravidelnou strukturu, avšak jejich chemické složení i velikost pórů lze měnit jen v omezeném rozsahu. Aktivní uhlí může mít velmi vysoký specifický povrch, ale jeho póry jsou často nepravidelné a obtížně přesně popsatelné. Silikagel je dostupný a prakticky užitečný, jeho amorfnní struktura však neposkytuje tak přesnou kontrolu nad tvarem a uspořádáním pórů. MOF naproti tomu umožňují cíleně měnit kovový uzel, délku a tvar linkeru i funkční skupiny směřující do pórů. Díky tomu lze ovlivňovat velikost pórů, chemický charakter jejich povrchu, hydrofilitu či hydrofobicitu i chemickou stabilitu celého materiálu.

Tato modularita umožňuje připravovat materiály, jejichž póry jsou obrazně řečeno „ušity na míru“ určité aplikaci. Mohou být větší nebo menší, polární nebo nepolární, kyselé nebo zásadité, vhodné pro vstup určitých molekul a méně vhodné pro jiné. Významnou roli zde hraje nejen velikost pórů, ale také chemické prostředí na jejich vnitřním povrchu. Funkční skupiny směřující do dutin mohou například vytvářet vodíkové vazby, elektrostatické interakce nebo specifická koordinační místa, a tím ovlivňovat, které molekuly budou v materiálu přednostně zachycovány.

S modularitou MOF úzce souvisí pojem izoretikularita. Označuje situaci, kdy je zachován stejný způsob propojení stavebních jednotek, ale je použit delší nebo jinak upravený linker (viz Obr. 5). Tím je možné měnit velikost pórů, aniž by se zásadně změnil základní charakter sítě. Tento přístup je velmi užitečný, protože umožňuje systematicky zvětšovat nebo funkcionalizovat póry při zachování podobné architektury materiálu. V praxi však má své limity: příliš dlouhý nebo příliš ohebný linker může vést k jiné struktuře, vzájemnému prorůstání několika sítí nebo ke snížení stability výsledného materiálu.



Obr. 5: Příklady dvojic organických linkerů se stejnou geometrií, které mohou vytvářet izoretikulární struktury; a) prodloužení molekuly linkeru za účelem dosažení většího průměru pórů, b) zavedení dodatečné funkční skupiny na molekulu linkeru za účelem modifikace chemické povahy pórů.

Pro popis těchto sítí se používá pojem topologie. Topologie vyjadřuje, jak jsou jednotlivé uzly v síti propojeny, aniž by se v první řadě řešily konkrétní délky vazeb, vazebné úhly nebo chemická identita jednotlivých atomů. MOF si v tomto zjednodušeném pohledu lze představit jako prostorový graf, v němž kovové ionty nebo klastry tvoří uzly a organické linkery spojnice mezi nimi. Stejná topologie může vzniknout z různých kovů a linkerů, pokud mají stavební jednotky podobnou konektivitu. Naopak i stejný kov a stejný linker mohou za odlišných podmínek vytvořit odlišnou síť, pokud se změní způsob koordinace, počet připojených ligandů nebo přítomnost pomocných molekul.

Je proto užitečné odlišovat lokální geometrii od celkové topologie. Lokální geometrie popisuje bezprostřední okolí jednoho kovového centra nebo klastru, například zda je koordinační prostředí tetraedrické, oktaedrické nebo jinak uspořádané. Topologie naproti tomu popisuje propojení celé periodické sítě. Toto rozlišení je důležité, protože právě celkový způsob propojení uzlů a linkerů určuje, zda vznikne kompaktní struktura, otevřená síť s dutinami, nebo porézní materiál vhodný pro adsorpci a další aplikace.

5. Syntéza, aktivace a stabilita MOF

5.1 Syntéza MOF

MOF se připravují reakcí zdroje kovových iontů s organickým linkerem. Aby linker mohl účinně koordinovat na kovová centra, musí často dojít k jeho částečné nebo úplné deprotonaci. Například karboxylová kyselina se může chovat odlišně od své deprotonované karboxylátové formy, která obvykle koordinuje ke kovům výrazně lépe a může vytvářet různé koordinační módy, včetně můstkového uspořádání.

Velmi běžným postupem přípravy MOF je solvotermální nebo hydrotermální syntéza, při níž směs kovové soli, linkeru a rozpouštědla reaguje v uzavřené nádobě za zvýšené teploty. Zvýšená teplota podporuje rozpouštění výchozích látek, urychluje vznik koordinačních vazeb a současně může umožnit pomalou krystalizaci vhodné fáze. V některých případech lze MOF připravit i za mírnějších podmínek, například difuzí roztoků, pomalým odpařováním rozpouštědla, mechanochemicky nebo elektrochemicky.

Výsledek syntézy však neurčuje pouze stechiometrie výchozích látek, ale také celkové reakční prostředí, teplota, doba reakce a rychlost krystalizace. I malá změna podmínek může vést ke vzniku jiné krystalické fáze, směsi produktů nebo amorfni sraženiny. Důvodem je soutěž mezi rozpouštěním výchozích látek, deprotonací linkeru, tvorbou koordinačních vazeb, nukleací a růstem krystalů.

Důležitou roli hraje zejména pH, které ovlivňuje míru deprotonace linkeru i stabilitu kovových iontů ve vodném prostředí. Rozpouštědlo zase neurčuje pouze rozpustnost výchozích látek, ale může také obsazovat koordinační místa na kovu nebo vyplňovat vznikající póry. Teplota a doba reakce ovlivňují rychlost tvorby krystalů i možnost přeměny metastabilní fáze na stabilnější produkt. Významný je rovněž poměr kovu a linkeru, protože může rozhodovat o tom, zda vznikne jednorozměrný, dvourozměrný nebo trojrozměrný koordinační polymer. Přítomnost báze, kyseliny nebo jiné přidané látky pak může řídit rychlost deprotonace, soutěžit s linkerem o koordinační místa a ovlivňovat růst krystalů. Právě proto bývá optimalizace syntézy MOF často citlivá na zdánlivě drobné změny reakčních podmínek.

Pro efektivní řízení syntézy MOF se do reakční směsi často přidávají tzv. modulátory. Modulátor je látka, která se může dočasně nebo částečně zapojovat do koordinace a tím ovlivňovat rychlost růstu krystalů. Často jde o monokarboxylovou kyselinu nebo jiný jednoduchý ligand, který soutěží s linkerem o vazbu na kovový uzel. Modulátor obvykle nefunguje jako vícevazný linker propojující uzly do sítě, ale jen jako pomocná složka syntézy. Přitom ovšem ve výsledné struktuře může zůstat částečně vázaný, což může mít významný vliv na užité vlastnosti materiálu. Přidání modulátoru může vést k větším a kvalitnějším krystalům, protože zpomaluje nekontrolované srážení, současně však může modulátor vytvářet defekty nebo měnit složení výsledného materiálu.

5.2 Aktivace MOF

Čerstvě připravený MOF často obsahuje v pórech molekuly rozpouštědla nebo nezreagované malé molekuly. Aby bylo možné měřit porozitu materiálu nebo jeho póry nějak využít, je potřeba tyto hostující molekuly odstranit. Tento krok se nazývá aktivace.

Aktivace se provádí například zahříváním ve vakuu, proudem inertního plynu nebo výměnou vysokovroucího rozpouštědla za těkavější rozpouštědlo, které lze snáze odstranit. Volba postupu je důležitá, neboť příliš mírná aktivace ponechá část pórů zaplněnou, zatímco příliš tvrdá aktivace může poškodit nebo zhroutit síť.

Je potřeba mít na paměti, že krystalograficky zjištěný volný prostor ve struktuře neznamená automaticky, že materiál bude skutečně porézní. Póry mohou být blokovány, struktura může být příliš flexibilní nebo se může při odstranění hostujících molekul zhroutit.

5.3 Stabilita MOF

Pokud mluvíme o stabilitě MOF, je potřeba rozlišit několik druhů stability. Termická stabilita vyjadřuje mezní teplotu, do jejíhož dosažení se materiál nerozkládá. Důležitá je i hydrolytická stabilita, tedy odolnost vůči vodě a vlhkosti. Chemická stabilita je potom obecnější pojem, který zahrnuje i odolnost materiálu vůči působení kyselin, zásad, solí nebo dalších látek přítomných v daném prostředí.

Stabilitu ovlivňuje pevnost vazby kov–ligand, náboj kovového iontu, typ donorového atomu, geometrie uzlu i celková konektivita sítě. Obecně mohou stabilnější sítě vznikat tehdy, když je kovový uzel propojen mnoha linkery a když kombinace kovu a donorového atomu odpovídá principům HSAB.

V některých případech není největším problémem chemický rozklad, ale ztráta krystalinity nebo kolaps pórů. Materiál může mít stále podobné chemické složení, ale přestane být pravidelně uspořádaný nebo se přemění v jinou krystalickou fázi, ovšem kompaktní a neobsahující póry, čímž ztratí vlastnosti typické pro MOF.

5.4 Defekty a flexibilita

Reálné krystaly MOF nemusí být dokonale pravidelné. Mohou obsahovat chybějící linkery, chybějící kovové uzly, zbytkové molekuly modulátoru nebo neobsazená koordinační místa. Takové poruchy se označují jako defekty.

Defekty nemusí být vždy nežádoucí. Mohou zvětšit počet aktivních míst, změnit kyselost povrchu nebo usnadnit transport molekul. Příliš mnoho defektů však může snížit stabilitu, porušit krystalinitu nebo vést ke kolapsu struktury.

Některé struktury MOF jsou navíc flexibilní, jejich póry mohou měnit velikost a tvar v závislosti na teplotě, tlaku nebo přítomnosti hostujících molekul. Flexibilita může být pro některé typy aplikací výhodná, ale komplikuje jednoduchou představu, že póry jsou neměnné dutiny pevně dané krystalovou strukturou.

6. Základy krystalografie

6.1 Základní buňka

Jelikož MOF patří mezi krystalické látky, je pro pochopení jejich struktury potřeba ovládat alespoň základní krystalografickou terminologii. Krystalografie se zabývá popisem pravidelného prostorového uspořádání částic v krystalech. Těmito částicemi mohou být atomy, ionty, molekuly nebo v případě MOF i větší stavební jednotky, například kovové uzly a organické linkery.

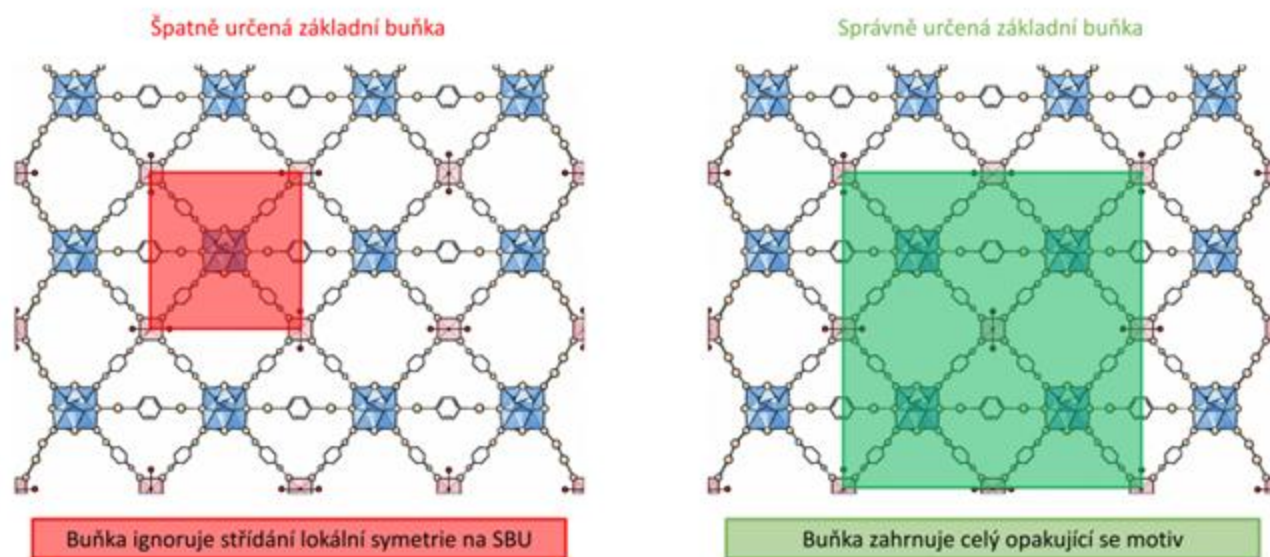
Pro krystalické látky je charakteristické periodické uspořádání. To znamená, že se určitý strukturní motiv pravidelně opakuje v prostoru. U MOF se tak neopakuje pouze jeden atom nebo jednoduchá molekula, ale často celý úsek koordinační sítě tvořený kovovými centry a linkery. Díky této periodicitě lze strukturu krystalu popsat pomocí relativně malého počtu parametrů.

Nejmenší část krystalu, jejímž opakováním ve všech třech směrech lze vytvořit celou krystalovou strukturu, se nazývá základní buňka. Základní buňka je popsána délkami hran a , b , c a úhly mezi nimi α , β , γ . Tyto veličiny se označují jako mřížkové parametry. Periodickým posouváním základní buňky podél jejích hran

vzniká celá krystalová mříž. V případě MOF mohou velikosti mřížkových parametrů poskytnout určitý odhad rozměrů dutin a kanálů ve struktuře. Samotný velký mřížkový parametr ale automaticky neznámá velké póry. Záleží také na tom, kolik prostoru zaujímají samotné stavební bloky a jak jsou dutiny v základní buňce uspořádány. Základní buňka může obsahovat jednu větší dutinu, ale stejně tak několik menších dutin, nebo pouze část rozsáhlejšího kanálu procházejícího celou strukturou.

Je důležité rozlišovat mezi samotnou krystalovou mříží a konkrétním uspořádáním atomů nebo stavebních jednotek uvnitř základní buňky. Mříž popisuje pravidelné translační opakování v prostoru, zatímco obsah základní buňky určuje, jaké částice se v daných pozicích nacházejí a jak jsou navzájem propojeny.

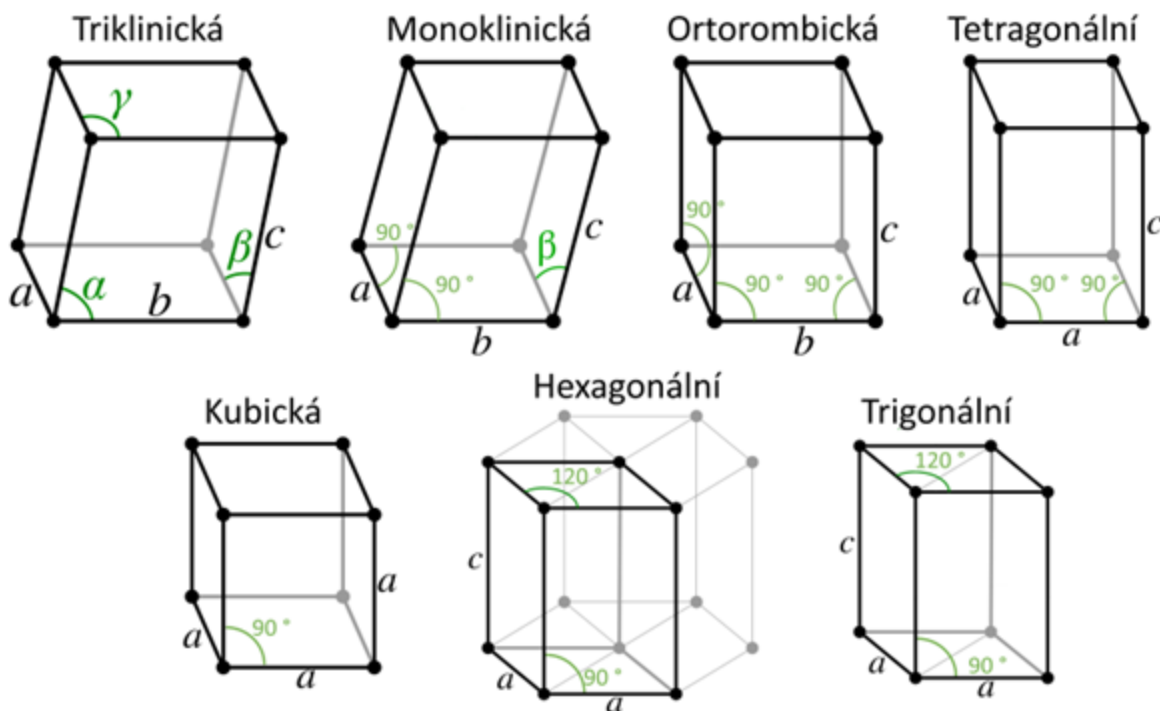
Při určování základní buňky je nutné vycházet z translační symetrie celé struktury, nikoli pouze z lokální symetrie vybraného motivu. To, že se určitá část struktury jeví na první pohled symetrická, ještě neznámá, že odpovídá nejmenší možné základní buňce. Správná volba základní buňky musí vystihovat opakování celé krystalové struktury v prostoru. V případě MOF to znamená, že se při jejím určení musí brát v úvahu nejen poloha jednotlivých atomů, kovových uzlů, linkerů, dutin a kanálů, ale také jejich prostorová orientace a způsob propojení (viz Obr. 6). Pokud se například podobný stavební motiv v sousední části struktury vyskytuje v jiné orientaci nebo s jinou lokální symetrií, nemusí ještě odpovídat stejnému opakování základní buňky.



Obr. 6: Špatné určení základní buňky ve struktuře MOF z důvodu ignorování lokální symetrie kovového uzlu a její správné určení.

6.2 Krystalografické soustavy

Základní buňka může mít různý tvar a různou míru symetrie. Podle vztahů mezi délkami hran a úhly základní buňky se krystalické látky rozdělují do sedmi krystalografických soustav (viz Obr. 7). Tyto soustavy představují základní způsoby, jak lze periodicky vyplnit prostor opakováním základní buňky. Čím vyšší je symetrie buňky, tím méně nezávislých parametrů je potřeba k jejímu popisu (viz Tabulka 2).



Obr. 7: Základní buňky jednotlivých krystalografických soustav.

Triklinická soustava má nejnižší symetrii. Všechny tři hrany základní buňky mohou mít různé délky a žádný z úhlů mezi nimi nemusí být pravý. K popisu triklinické buňky je proto nutné znát všech šest mřížkových parametrů.

Monoklinická soustava je o něco symetričtější. Všechny hrany mohou mít různé délky, ale dva úhly jsou pravé a pouze třetí úhel, obvykle označovaný β , se od 90° liší. Monoklinické buňky jsou v krystalografii velmi časté.

Ortorombická soustava má všechny tři úhly pravé, ale délky hran a , b , c jsou navzájem různé. Základní buňka má tedy tvar kvádrů, nikoli krychle.

Tetragonální soustava má také všechny úhly pravé, ale dvě hrany jsou stejně dlouhé. Platí tedy $a = b$, zatímco třetí hrana c má jinou délku. Buňku si lze představit jako kvádr se čtvercovou podstavou.

Kubická soustava má nejvyšší symetrii ze všech krystalografických soustav. Všechny tři hrany jsou stejně dlouhé a všechny úhly jsou pravé. K popisu kubické buňky stačí jediný parametr, délka hrany a .

Hexagonální soustava je charakteristická tím, že dvě hrany jsou stejně dlouhé a svírají úhel 120° , zatímco třetí směr je na ně kolmý. Tento typ buňky je vhodný pro popis struktur s šestičetnou symetrií.

Trigonální soustava je blíže příbuzná hexagonální soustavě, ale odpovídá jiné symetrii krystalové struktury. Často se popisuje pomocí hexagonálního nastavení buňky, ale vlastní symetrie struktury je trojčetná.

Tabulka 2: Charakteristiky jednotlivých krystalografických soustav.

Krystalografická soustava	Vztah mezi délkami hran	Vztah mezi mřížkovými úhly
triklinická	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklinická	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
ortorombická	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonální	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
kubická	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonální	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
trigonální*	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

*Trigonální a hexagonální soustava mohou být v hexagonálním nastavení popsány stejnými metrickými parametry základní buňky, ale liší se symetrií celé krystalové struktury. Hexagonální soustava je spojena se šestičetnou symetrií. Pokud má struktura místo toho pouze trojčetnou rotační symetrii, řadí se do soustavy trigonální.

Se zvyšující se symetrií klesá počet nezávislých parametrů potřebných k popisu základní buňky. To se projeví nejen při zápisu mřížkových parametrů, ale také při výpočtu objemu základní buňky a při vyhodnocování difrakčních dat.

6.3 Objem základní buňky

Ze znalosti mřížkových parametrů lze vypočítat objem základní buňky. Obecný vztah pro objem základní buňky, který je platný pro všechny krystalografické soustavy, vychází ze vzorce pro objem obecného rovnoběžnostěnu:

$$V = abc \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

V praxi je však nutné tento obecný vztah používat hlavně pro triklinickou buňku. U buněk s vyšší symetrií se některé délky hran nebo úhly shodují, a výpočet se proto značně zjednodušuje:

- monoklinická

$$V = abc \cdot \sin \beta$$

- ortorombická

$$V = abc$$

- tetragonální

$$V = a^2 c$$

- kubická

$$V = a^3$$

- hexagonální

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

Z objemu základní buňky lze při známém chemickém složení stanovit i teoretickou hustotu materiálu. U mnoha MOF bývá hustota relativně nízká, protože značnou část objemu jejich struktury tvoří dutiny nebo kanály.

6.4 Rentgenová difrakce

Důležitou metodou pro studium krystalických látek je rentgenová difrakce. Rentgenové záření má velmi krátkou vlnovou délku, která je řádově srovnatelná s délkami chemických vazeb a vzdálenostmi mezi atomy v krystalu. Díky tomu se na pravidelně uspořádané krystalové mřížce rozptyluje charakteristickým způsobem. Z tohoto rozptylu lze získat informace o prostorovém uspořádání atomů, které není možné přímo pozorovat běžným viditelným světlem.

U krystalických látek se používají především dvě rentgenové difrakční metody. Monokrystalová rentgenová difrakce, označovaná SCXRD, pracuje s jedním vhodným krystalem a umožňuje určit detailní atomovou strukturu látky, tedy polohy atomů, propojení kovových center a ligandů i přítomnost dutin nebo kanálů. Prášková rentgenová difrakce, označovaná PXRD, se provádí na vzorku tvořeném velkým množstvím drobných krystalků, které jsou orientovány náhodně. Výsledkem je difraktogram, což je pro daný materiál charakteristický soubor difrakčních čar, jejichž polohy vychází z jeho krystalové struktury. U jednotlivých difrakčních čar kromě jejich polohy sledujeme též jejich intenzitu a rozšíření. Podle přítomných difrakcí můžeme u daného vzorku určit, zda se jedná o čistou látku nebo směs. Z poměru intenzit difrakčních čar potom v případě směsi lze stanovit i procentuální zastoupení jejich jednotlivých složek. Z rozšíření difrakčních čar určujeme zejména množství defektů v krystalové struktuře a průměrnou velikost krystalických domén. PXRD u pevných krystalických látek slouží jako základní instrumentální nástroj ke kvalitativnímu určení vzorku, ke kontrole jeho čistoty a zhodnocení kvality krystalů. Ověřovacím měřením po provedení určitých experimentů (např. aktivace materiálu, měření adsorpce nebo působení vzdušné vlhkosti) lze detekovat případný pokles zastoupení krystalické fáze, případně úplnou ztrátu krystalické povahy vzorku nebo vznik jiné krystalické fáze, odlišné od původní struktury. Tyto změny se v difraktogramu projeví poklesem intenzity difrakčních čar a jejich rozšířením, případně jejich úplným vymizením či v případě rekystalizace na jinou fázi i výskytem nových difrakcí v polohách odlišných od signálů původní struktury.

7. Porozita materiálů

7.1 Rozdělení pórů podle velikosti

Podle velikosti pórů lze materiály rozdělit do tří základních kategorií: na mikroporézní, mezoporézní a makroporézní (viz Tabulka 3).

Tabulka 3: Rozdělení pórů podle velikosti.

Typ pórů	Velikost
mikropóry	< 2 nm
mezopóry	2–50 nm
makropóry	> 50 nm

Většina klasických MOF je mikroporézních, ale existují i materiály s mezoporézní strukturou nebo s hierarchickou porozitou, v níž se kombinuje více typů pórů.

7.2 Adsorpční izotermy

Porozita se často studuje pomocí adsorpčních izoterm. Při těchto měřeních se sleduje, jaké množství plynu materiál adsorbuje při konstantní teplotě v závislosti na tlaku. Často se používá například adsorpce dusíku při 77 K nebo argonu při nízkých teplotách.

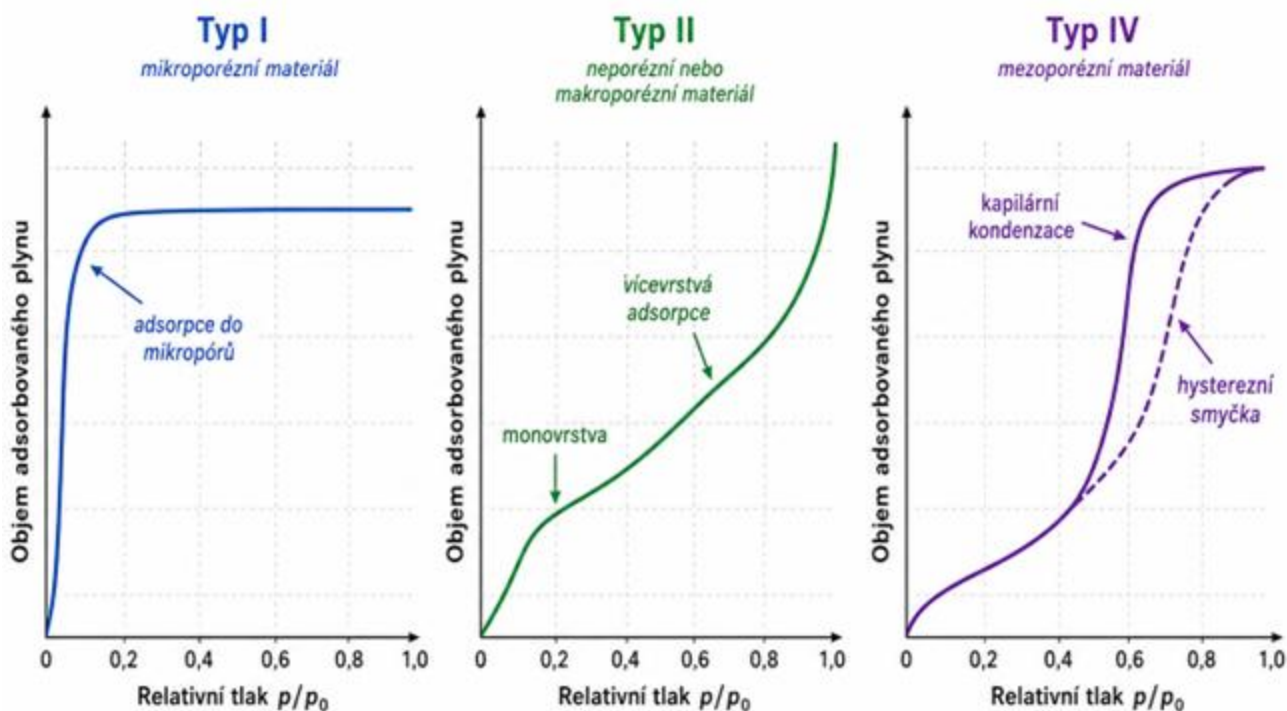
Před samotným měřením je nutné vzorek aktivovat, tedy odstranit z jeho pórů zbytky rozpouštědel nebo jiných hostujících molekul. Poté se vzorek umístí do měřicí cely, která se evakuuje na velmi nízký tlak. Následně se do cely postupně připouští malé dávky zvoleného plynu. Po každém přidavku se nechá systém ustálit, aby se mezi plynem v prostoru cely a plynem adsorbovaným v pórech vytvořila rovnováha. Z rozdílu mezi množstvím přidaného plynu a množstvím plynu, které zůstalo v plynné fázi, lze určit, kolik plynu se adsorbovalo na povrchu a v pórech materiálu.

Výsledkem měření je adsorpční izoterma, tedy křivka udávající závislost adsorbovaného množství plynu na tlaku při konstantní teplotě. Často se používá relativní tlak p/p_0 , kde p je rovnovážný tlak plynu v měřicí cele a p_0 je tlak nasycené páry daného adsorbátu při teplotě měření. Po změření adsorpční větve se zpravidla měří také desorpce, při níž se tlak postupně snižuje a sleduje se, jak se adsorbovaný plyn z materiálu uvolňuje. Desorpční větev poskytuje informaci o vratnosti adsorpce, o síle interakcí mezi adsorbátem a povrchem pórů a u mezoporézních materiálů také o možném rozdílném průběhu adsorpce a desorpce. Z průběhu izotermy je potom možné určit adsorpční kapacitu, měrný povrch, objem pórů, rozdělení velikostí pórů a informaci o tom, zda je materiál mikro-, mezo- nebo makroporézní.

Adsorpční izotermy lze podle jejich tvaru rozdělit do několika typů, přičemž každý typ je charakteristický pro jiný druh porozity (viz Obr. 8). Izotermy typu I jsou typické pro mikroporézní materiály. Vyznačují se prudkým nárůstem adsorbovaného množství již při velmi nízkém relativním tlaku, protože malé póry se rychle zaplňují. Při vyšších tlacích křivka často vykazuje jen mírný lineární nárůst, neboť v této oblasti již je převážná část dostupných mikropórů zaplněna.

Izoterma typu II je typická pro neporézní nebo makroporézní materiály. Adsorpce zde probíhá nejprve vytvořením jedné vrstvy molekul na povrchu a následně tvorbou dalších vrstev. Neobjevuje se zde žádný výrazný prudký nárůst objemu adsorbovaného plynu, který by odpovídal zaplnění mikropórů, ani kapilární kondenzace typická pro mezoporézní materiály.

Izoterma typu IV je charakteristická pro mezoporézní materiály. Při nižších relativních tlacích dochází nejprve k adsorpci molekul na stěnách pórů, což se projevuje mírným nárůstem objemu adsorbovaného plynu. Při vyšších relativních tlacích může v mezopórech dojít k tzv. kapilární kondenzaci, což znamená, že se adsorbovaný plyn uvnitř pórů začne chovat jako kapalina, ačkoliv mimo póry by za stejných podmínek zůstal v plynném stavu. Na izotermě se tento jev projeví prudším nárůstem množství adsorbovaného plynu. U izoterm typu IV se často objevuje také hysterezní smyčka, tedy rozdíl mezi adsorpční a desorpční větví izotermy, protože adsorpce a desorpce v mezopórech neprobíhají zcela stejnou cestou.



Obr. 8: Typy adsorpčních izoterm charakteristické pro jednotlivé druhy pórů.

7.3 Parametry porozity a jejich stanovení

Použitím vhodných matematických metod lze z adsorpčních izoterm stanovit několik důležitých hodnot, které slouží ke komplexnímu popisu porozity materiálu. Mezi nejčastěji uváděné parametry patří měrný povrch, velikost nebo průměr pórů, rozdělení velikostí pórů a vnitřní objem pórů. Tyto veličiny se navzájem doplňují: samotná hodnota měrného povrchu totiž neříká nic o tom, zda je materiál tvořen mnoha malými póry, nebo menším počtem větších dutin.

Měrný neboli specifický povrch udává, jak velká plocha povrchu připadá na jednotku hmotnosti materiálu. Obvykle se vyjadřuje v jednotkách m^2/g . U porézních materiálů je celková hodnota měrného povrchu tvořena jednak vnějším povrchem částic, především však vnitřním povrchem stěn pórů. Měrný povrch se nejčastěji stanovuje metodou BET (zkratka iniciál autorů metody – Brunauera, Emmetta a Tellera). Tato metoda aplikuje na změřenou adsorpční izotermu model vícevrstvé adsorpce a výsledkem je orientační hodnota tzv. BET povrchu.

Typické hodnoty měrného povrchu se výrazně liší podle typu materiálu. Například silikagel mívá řádově stovky m^2/g , zeolity často několik set až přibližně tisíc m^2/g a aktivní uhlí obvykle stovky až několik tisíc m^2/g . MOF dosahují běžně hodnot v řádu tisíců m^2/g a u některých vysoce porézních struktur mohou být ještě vyšší. Právě kombinace velmi vysokého povrchu s pravidelnou, krystalickou a chemicky laditelnou strukturou činí MOF mimořádně zajímavými materiály.

Dalším sledovaným parametrem je velikost pórů, případně její rozdělení. U materiálů s jednotným typem pórů lze uvádět jednu charakteristickou hodnotu, zatímco u materiálů obsahujících různé dutiny a kanály se častěji popisuje rozdělení velikostí pórů. Velikost pórů rozhoduje o tom, které molekuly mohou do materiálu vstoupit, jak rychle se v něm pohybují a jak silně interagují se stěnami pórů.

Neméně důležitou veličinou je vnitřní objem pórů, obvykle udávaný v cm^3/g . Popisuje, jaký objem dutin je v materiálu dostupný pro adsorbované molekuly. Dva materiály mohou mít podobný měrný povrch, ale vlivem odlišné velikosti a tvaru pórů se jejich vnitřní objem pórů může lišit, a proto se mohou při adsorpci chovat různě.

7.4 Selektivita adsorpce

Porézní materiál nemusí adsorbovat všechny molekuly stejně. V souvislosti s tím se hovoří o tzv. selektivitě adsorpce, kdy materiál přednostně zachytává jednu složku směsi před jinou. Rozhoduje velikost molekul, jejich tvar, polarita, možnost vodíkových vazeb, elektrostatické interakce i chemická povaha stěn pórů. Například úzký pór může propouštět menší molekuly a vylučovat větší, polární povrch pórů může přednostně interagovat s polárními molekulami nebo neobsazená koordinační místa na kovových centrech mohou silněji vázat molekuly obsahující donorový atom. Právě selektivita adsorpce je jednou z velmi žádaných vlastností MOF, které se využívají v řadě aplikací.

8. Použití MOF

Metaloorganické sítě se studují pro celou řadu potenciálních aplikací, které využívají zejména jejich porézní charakter, vysoký měrný povrch a možnost cíleně upravovat chemické vlastnosti vnitřního povrchu pórů. Díky kombinaci anorganických kovových uzlů a organických linkerů lze u MOF do značné míry ovlivňovat velikost pórů, jejich tvar, polaritu, přítomnost funkčních skupin i dostupnost aktivních míst.

Samotný vysoký měrný povrch však pro praktické využití nestačí. Materiál musí být také dostatečně stabilní, selektivní, regenerovatelný, dostupný a použitelný za reálných podmínek. Při návrhu MOF pro konkrétní aplikaci se proto propojuje koordinační chemie, struktura a stabilita materiálů s požadavky daného procesu.

8.1 Skladování plynů

Díky velkému vnitřnímu povrchu a přítomnosti mikropórů mohou MOF adsorbovat značná množství plynů. Studuje se například jejich použití pro skladování vodíku nebo methanu. V případě vodíku je žádoucí nalézt vhodný sorpční materiál mimo jiné proto, že běžné skladování v tlakových lahvích představuje technickou i bezpečnostní výzvu. Pro skladování plynů je důležitým parametrem nejen maximální množství plynu, které je materiál schopen adsorbovat, ale také tlak a teplota, při nichž se plyn váže a uvolňuje, a stabilita materiálu při opakovaných cyklech adsorpce a desorpce.

8.2 Separace směsí a záchyt oxidu uhličitého

MOF mohou rozlišovat molekuly podle velikosti, tvaru, polarity nebo síly interakcí s povrchem pórů. Toho lze využít při separaci směsí plynů, například při oddělování CO_2 od N_2 nebo CH_4 . Oddělování jednotlivých plynů ze směsí pomocí jejich selektivní adsorpce by dokázalo výrazně zjednodušit a zlevnit řadu průmyslových technologií. Širokému zájmu se těší zejména studium selektivního zachytu CO_2 jako významného dlouhodobě působícího antropogenního skleníkového plynu. Pro tyto účely jsou výhodné materiály, jejichž póry obsahují polární skupiny nebo otevřená kovová místa schopná s CO_2 příznivě interagovat. Cílem je vyvinout materiál, který by dokázal selektivně zachytit CO_2 z průmyslových spalin nebo ideálně přímo ze vzduchu. Právě přímý záchyt CO_2 ze vzduchu zůstává prozatím velkou výzvou, neboť zásadní komplikací jsou zejména jeho nízké koncentrace v atmosféře (cca 0,042 %)

8.3 Heterogenní katalýza

Řada MOF obsahuje aktivní kovová centra nebo funkční skupiny, které mohou katalyzovat chemické reakce. Jelikož se jedná o pevné a nerozpustné materiály, slouží jako heterogenní katalyzátory. Katalyzovaná reakce probíhá na povrchu nebo uvnitř pórů pevného materiálu a po skončení reakce lze katalyzátor oddělit, například filtrací, a použít znovu. Velikost pórů může navíc ovlivnit, které molekuly se k aktivnímu místu dostanou, čímž může být zajištěna určitá substrátová selektivita.

8.4 Zachytávání škodlivin a řízené uvolňování látek

MOF se zkoumají také pro odstraňování škodlivin z vody nebo ze vzduchu. Póry mohou zachytávat organické polutanty, ionty kovů nebo jiné malé molekuly, a to často selektivně podle jejich velikosti a chemické povahy. V jiných případech lze naopak využít schopnosti MOF hostit určité molekuly a postupně je uvolňovat, například postupné uvolňování léčiv v lidském organismu.

9. Shrnutí a kontrolní otázky

- MOF jsou krystalické porézní trojrozměrné koordinační polymery.
- Jsou tvořeny kovovými uzly a organickými linkery propojenými koordinačně-kovalentními vazbami.
- Struktura MOF nezávisí jen na jejich chemickém složení, ale i na podmínkách syntézy.
- Klíčovou vlastností MOF je jejich porozita.
- Velkou předností MOF je jejich modularita a možnost ladit velikost i chemický charakter pórů.
- Měřitelná porozita MOF se neodvíjí jen od jejich krystalové struktury, ale závisí na aktivaci, stabilitě struktury a přístupnosti pórů.

Kontrolní otázky:

1. Co je koordinačně-kovalentní vazba a čím se liší od běžné kovalentní vazby?
2. Jaký je rozdíl mezi dentací a haptací?
3. Co znamená chelátová a co můstková koordinace?
4. Jak se štěpí *d*-orbitály v oktaedrickém a tetraedrickém poli?
5. Proč se v MOF často používají karboxylátové linkery?
6. Jaký je rozdíl mezi koordinačním polymerem a MOF?
7. Jak podle teorie VSEPR ovlivňuje počet nevazebných elektronových párů na centrálním atomu tvar částice?
8. Co znamená topologie sítě a jak se liší od lokální geometrie kovového centra?
9. Jaké faktory při syntéze mohou ovlivnit, zda vznikne krystalický MOF?
10. Jak probíhá aktivace MOF a proč může být problematická?
11. Jaké typy stability lze u MOF rozlišovat?
12. Co je základní buňka a jakými parametry je definována?
13. Jak se dělí póry podle velikosti?
14. Co lze zjistit z adsorpční izotermy?
15. Co znamená BET povrch a jaké má příspěvky?
16. Jaké dvě techniky využívající difrakce rentgenového záření se používají ke studiu MOF a v čem se liší?

17. Čím může být způsoben pokles intenzity difrakčních linií po aktivaci MOF nebo při kontaktu s vodou?
18. Proč jsou porézní materiály důležité v adsorpci, separacích a katalýze?
19. Jaké jsou základní rozdíly mezi zeolity, aktivním uhlím, silikagelem a MOF?
20. Co znamená, že póry MOF lze „ušít na míru“ konkrétní aplikaci?
21. Co je vnitřní objem pórů a proč jej nelze nahradit pouze údajem o měrném povrchu?
22. Uveďte několik hlavních oblastí použití MOF a vysvětlete, která vlastnost MOF je pro ně rozhodující.

10. Miniúlohy k procvičení

1. Která molekula se více hodí jako organický linker pro přípravu MOF? Látka obsahující dvě karboxylové skupiny na opačných koncích rigidního aromatického cyklu nebo její izomer obsahující stejné funkční skupiny v sousedících polohách?
2. Vzorek má po syntéze ostrá maxima v PXRD, ale po aktivaci maxima téměř zmizí. Navrhněte možné vysvětlení.
3. Krystalová struktura materiálu ukazuje přítomnost dutin, avšak adsorpční izoterma ukazuje nízkou adsorpci dusíku. Uveďte alespoň dva možné důvody.
4. Porovnejte dva hypotetické linkery: krátký rigidní dikarboxylát a delší flexibilní dikarboxylát. Jak může jejich rozdíl ovlivnit velikost pórů a stabilitu sítě?
5. V adsorpční izotermě je výrazná hysterezní smyčka. Co může takové pozorování naznačovat?
6. Porovnejte hypotetický MOF, zeolit a aktivní uhlí z hlediska pravidelnosti struktury, laditelnosti pórů a chemické variability.
7. Materiál má velmi vysoký BET povrch, ale nízkou selektivitu pro CO_2 . Vysvětlete, proč vysoký povrch sám o sobě nemusí stačit.