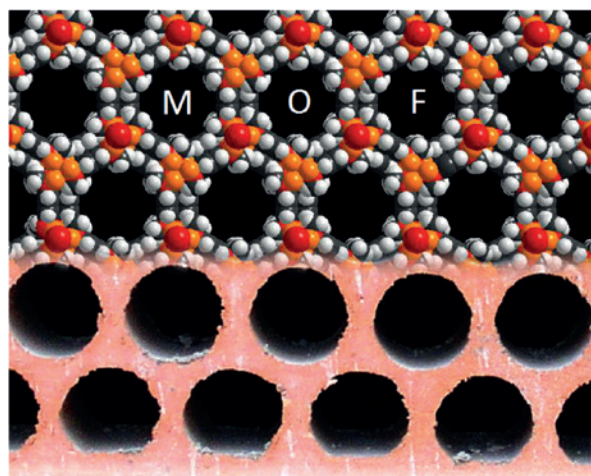


Nový nanoporézní materiál vyvinutý vědci v Řeži

Jan Demel
Michael G. S. Lonsborough
Kamil Lang

Představme si materiál, který je velice pravidelně uspořádaný. Něco jako cihlovou zeď. Jak vysokou, tak širokou. Jak širokou, tak silnou. A v této zdi jsou pravidelně umístěné otvory. Takové kanály, které prochází skrz naskrz. Tak, že některé kuličky mohou volně procházet kanály, ale jiné jsou příliš velké, než aby se tam vešly. Nyní si představme, že místo cihel a maltý je zeď postavena z molekul, jako je na obrázku 1. Tyto molekuly jsou pravidelně uspořádané a vytvářejí krystal, ale stále jimi procházejí kanály. Teď jsou ale i kanály menší, už se do nich nevejdou kuličky, ale třeba molekuly kyslíku nebo oxidu uhličitého, tedy plynů, které nás obklopují. Tyto plyny mohou našim materiálem procházet, ale také ne všechny. Podle zvolených molekul tvořících náš materiál mohou některé procházet a jiné ne. Takovýto chytrý materiál může mít mnoho použití, například pro uchovávání nebo rozdělování plynů, katalytické přeměny chemických látek, jako nosič léčiv, a tak dále.

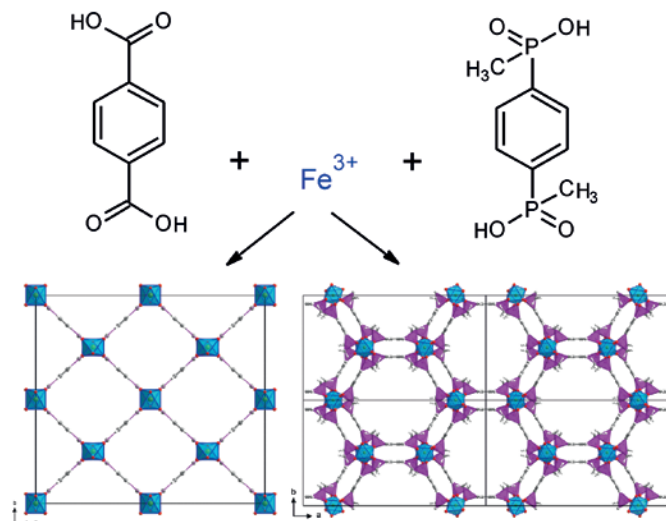
Takovéto porézní materiály nejsou pouze výmyslem snů, ony opravdu existují a jmenují se organokovové sítě (Metal-Organic Framework, zkráceně MOF). Zde jsou kovová centra, která tvoří uzlové body, pospojované pomocí organických spojo-



Obrázek 1. Podoba struktury MOF ICR-2 s děrovanou cihlou

cích můstků. Tyto organické spojovací můstky musí být pevné, aby nedošlo ke sbláznění struktury na neporézní hmotu. Podob-

Velkou nevýhodou MOFů je jejich relativně malá stabilita ve vodném prostředí, zvláště pak při zvýšené teplotě. Tým vědců



Obrázek 2. Strukturální vzorec kyseliny tereftalové (vlevo nahoře), bisfosfinové kyseliny (vpravo nahoře) a struktury MOF, které vznikají interakcí těchto kyselin s železitými ionty: MIL-53 (vlevo dole) a ICR-2 (vpravo dole).

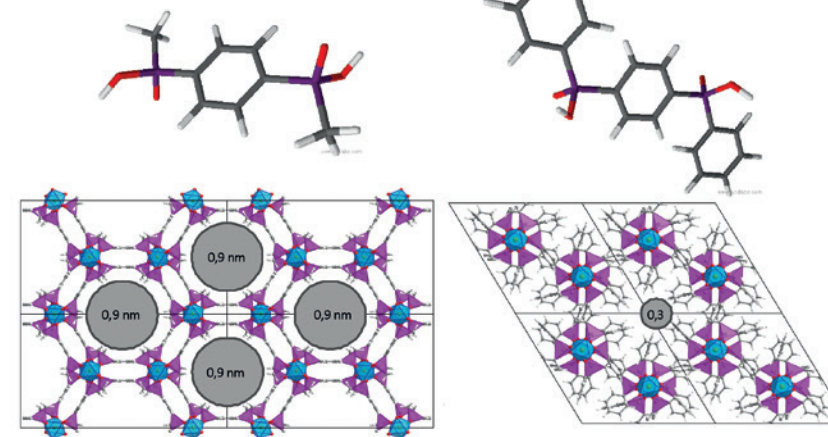
ně i uzlové body nemohou být libovolné, ale musí mít jasně definovanou geometrii vazeb tak, aby při zkombinování s organickými spojovacími můstky došlo k pravidelnému vyplnění prostoru a nikde nezůstávaly volné nevyužití vazby - to by vedlo k nepravidelnosti ve struktuře. Takto pak mohou vznikat materiály se strukturou včelích pláství, diamantové struktury nebo struktury uspořádané do tvaru připomínajícího stojan na vinné láhve. Nyní podle délky spojovacího můstku můžeme zvětšovat nebo zmenšovat kanály ve struktuře, vázat funkční skupiny a tím ladit vlastnosti výsledného materiálu. Jednou z pozoruhodných vlastností MOFů je jejich obrovský vnitřní povrch. Často by se do plochy povrchu jednoho gramu MOF-u vešlo i několik fotbalových hřišť!

Jan Demel je absolventem Univerzity Karlovy v oboru Anorganická chemie. Po obhájení disertační práce začal pracovat v ÚACH pod vedením Kamila Langa, DSc. Jeho specializací je příprava a studium nových organicko-anorganických materiálů.

Michael G. S. Lonsborough vystudoval University of Leeds ve Velké Británii. V současné době pracuje jako vědecký výzkumný pracovník v Ústavu anorganické chemie v Řeži. Jeho hlavním zájmem je příprava nových anorganických klastřů a studium jejich interakce se světlem.

Kamil Lang je vedoucím Oddělení materiálové chemie ÚACH. Zabývá se fotofyzikálními a fotochemickými ději, problematikou singletového kyslíku a klastřů přechodných kovů, a aplikacemi porézních materiálů.

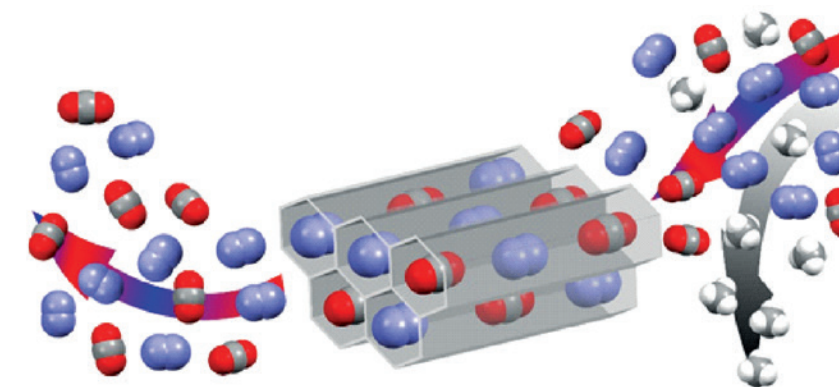
pod vedením Jana Demla z Ústavu anorganické chemie Akademie Věd objevil zcela nový typ MOFů pojmenovaný ICR-2 (ICR je zkratka Ústavu anorganické chemie AV ČR), kde místo běžně používaných karboxylových kyselin jsou použity fosfinové kyseliny, jak je znázorněno na obrázku 2 nahoře. Jak je vidět na obrázku 2 dole, tak tato malá změna ve struktuře spojovacího můstku vede k velké změně celkové struktury MOF-u. Co je, ale pro nás důležitější je fakt, že fosfinová kyselina vytváří silnější vazbu k železu než karboxylová a tak i výsledný MOF vykazuje výrazně vyšší



Obrázek 3. Vliv substituentu na velikost kanálu MOF-u. Vlevo je substituentem atomu fosforu u bisfosfinové kyseliny (fialový atom) methyl (-CH₃), zatímco vpravo fenyl (-C₆H₅)

stabilitu ve vodném prostředí i za zvýšené teploty.

Toto je zřejmě pouze první vlastovka, protože nový typ spojovacího můstku otevírá zcela nové možnosti. Fosfinová kyselina má o jedno vazebné místo více než kyselina karboxylová a tato vazba může být použita na navázání dalšího uhlíkového řetězce nebo funkční skupiny. Jak je vidět na obrázku 3, je takto možné ze struktury ICR-2 vytvořit strukturu ICR-4, která má průměr kanálů pouze 0,3 místo 0,9 nm. Tímto způsobem lze jemně ladit velikosti kanálů a pravděpodobně je i chemicky



Obrázek 4. Schématické znázornění oddělení molekul metanu (šedobílé molekuly) od molekul CO₂ (červenošedé molekuly) a N₂ (fialové molekuly).

upravovat tak, aby co nejlépe posloužily konkrétním potřebám.

V dlouhodobém horizontu je obtížné odhadnout, kam tento nový objev povede. Jistě, cena spojovacích můstků založených na fosfinových kyselinách bude vyšší, než je tomu u běžných karboxylových kyselin. Na druhou stranu však variabilita struktur, které budou schopny tyto můstky s dalšími kovy vytvořit, je dnes jen těžko předvídatelná. Při tomto velkém potenciálu je navíc velmi pravděpodobné, že i další struktury založené na fosfinových kyselinách budou podobně stabilní jako nedávno objevené struktury MOF-u s označením ICR-2 a 4.

Co jsou to organokovové sítě zvané MOFy?

Metal Organic Frameworks (MOF) jsou polymery, ale na rozdíl od těch běžných, které nás obklopují (např. celulóza, polyetylen), nejsou složeny pouze z uhlíkatých řetězců. Čistě uhlíkaté řetězce totiž nejsou většinou uspořádány pravidelně v prostoru, spíše tvoří různé shluky či propletence. Oproti tomu MOFy pravidelně kombinují kovová centra a uhlíkaté (organické) spojovací můstky tak, že vznikají ve struktuře kanály. Výsledkem je struktura zcela pravidelná i na delší vzdálenost. Kanály jsou jeden jako druhý co do tvaru, velikosti, či pospojování s ostatními.

Jaké je použití MOFů?

Obor zabývající se MOFy je stále ještě mladým odvětvím, a tak množství průmyslových aplikací těchto materiálů je stále nízké. Především se používají k uchovávání plynů, např. těch toxických v polovodičovém průmyslu (produkt Ion-x firmy NuMat) nebo látek zpomalujících dozrávání ovoce (produkt TruPick firmy MOF Technologies). MOFy se ale dnes intenzivně studují i pro další aplikace jako je rozdělování plynů (obrázek 4), senzory, katalyzátory nebo nosiče léčiv.