

Uniwersytet Wrocławski
Wydział Chemii



**Projektowanie materiałów porowatych zawierających cynk(II) i cyrkon(IV)
oraz ich zastosowanie w sorpcji małych cząsteczek**

dr inż. Wojciech Bury

AUTOREFERAT

Wrocław 2019

Spis treści

1. Imię i nazwisko	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne	3
3. Przebieg zatrudnienia w jednostkach naukowych	3
4. Wskazanie osiągnięcia naukowego	4
4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego	4
4.2 Wykaz cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe	4
4.3 Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	6
4.3.1 Wprowadzenie	6
4.3.2 Uzyskane wyniki	10
4.3.3 Podsumowanie:	23
4.3.4 Wpływ na rozwój dziedziny	24
4.3.5 Plany badawcze	24
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych, dydaktycznych, nawiązanej współpracy naukowej oraz działań w zakresie popularyzacji nauki	24

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

MOF – sieć metaliczno-organiczna (ang. *metal-organic framework*)

SALE – metoda wymiany łączników w układzie ciecz – ciało stałe (ang. *solvent-assisted linker exchange*)

SALEM – materiał otrzymany metodą SALE (ang. *solvent-assisted linker exchange material*)

SALI – metoda inkorporacji ligandów w układzie ciecz – ciało stałe (ang. *solvent assisted ligand incorporation*)

ALD – technika osadzania warstw atomowych (ang. *atomic layer deposition*)

DiaMM – materiał mikroporowaty o budowie diamentoidalnej (ang. *diamondoid microporous material*)

CSD – strukturalna baza danych Cambridge (ang. *Cambridge Structural Database*)

Izoterma BET – izoterma Brunauera-Emmetta-Tellera

DRIFT – spektroskopia odbicia rozproszonego w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*)

PXRD – dyfrakcja rentgenowska na próbkach polikrystalicznych (ang. *powder X-ray diffraction*)

NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. *nuclear magnetic resonance*)

1. Imię i nazwisko

Wojciech Bury

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne

- 2008 **Doktor nauk chemicznych**
Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny
(kierunek: Chemia), Warszawa
Tytuł rozprawy: *Synteza, budowa i reaktywność metaloorganicznych kompleksów karboksylanowych metali grupy 12 i 13*
Promotor: Prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński
- 2004 **Magister inżynier chemii**
Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny
(kierunek: Technologia Chemiczna), Warszawa
Promotor: Prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

3. Przebieg zatrudnienia w jednostkach naukowych

- od 2016 **Adiunkt**
Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii
- 2011 – 2014 **Staż podoktorski** w ramach indywidualnych stypendiów wyjazdowych:
„Mobilność Plus” MNiSW oraz „Kolumb” Fundacji na rzecz Nauki Polskiej
Uniwersytet Northwestern, Stany Zjednoczone
Kierownik grupy: Prof. Joseph T. Hupp
- 2009 – 2015 **Adiunkt**
Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny
- 2004 – 2008 **Studia doktoranckie**
Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny
-

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego

wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki ((Dz. U. 2017 r. poz. 1789).

Cykl 10 publikacji powiązanych tematycznie.

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Projektowanie materiałów porowatych zawierających cynk(II) i cyrkon(IV) oraz ich zastosowanie w sorpcji małych cząsteczek

4.2 Wykaz cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

Użyte skróty:

IF – współczynnik oddziaływania (Impact Factor) z roku opublikowania pracy;

N – liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań wg Web of Science (WoS), baza dostępna online pod adresem webofknowledge.com, dostęp z dnia: 3.03.2019.

* autor korespondencyjny

‡ równoważna pierwsza pozycja na liście autorów

Oświadczenia habilitanta dot. wkładu w poszczególne prace w cyklu znajdują się w Załączniku 4.

Wydruki prac [H1]-[H10] stanowią Załącznik 5.

Oświadczenia współautorów zebrane są w Załączniku 6.

[H1]. W. Bury, D. Fairen-Jimenez, M. B. Lalonde, R. Q. Snurr, O. K. Farha,* J. T. Hupp* „Control over Catenation in Pillared Paddlewheel Metal–Organic Framework Materials via Solvent-Assisted Linker Exchange” *Chem. Mater.* 2013, 25, 739-744.

IF = 8,535; N = 75.

[H2]. O. Karagiari,‡ W. Bury,‡ E. Tylianakis, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp,* O. K. Farha* „Opening Metal–Organic Frameworks Vol. 2: Inserting Longer Pillars into Pillared-Paddlewheel Structures through Solvent-Assisted Linker Exchange” *Chem. Mater.* 2013, 25, 3499-3503.

IF = 8,535; N = 62.

[H3]. O. Karagiari,‡ W. Bury,‡ D. Fairen-Jimenez, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp,* O. K. Farha* „Enhanced Gas Sorption Properties and Unique Behavior toward Liquid Water in a Pillared-Paddlewheel Metal–Organic Framework Transmetalated with Ni(II)” *Inorg. Chem.* 2014, 53, 10432-10436.

IF = 4,762; N = 13.

[H4]. J. E. Mondloch,‡ W. Bury,‡ D. Fairén-Jiménez, S. Kwon, E. J. DeMarco, M. H. Weston, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, P. C. Stair, R. Q. Snurr, O. K. Farha,* J. T. Hupp* „Vapor-Phase Metalation by Atomic Layer Deposition in a Metal–Organic Framework” *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 10294-10297.

IF = 11,444; N = 323.

[H5]. P. Deria,‡ W. Bury,‡ J. T. Hupp,* O. K. Farha* „Versatile Functionalization of the NU-1000 Platform by Solvent-assisted Ligand Incorporation” *Chem. Commun.* 2014, 50, 1965-1968.

IF = 6,834; N = 72.

[H6]. M. Pander, A. Żelichowska, W. Bury* „Probing mesoporous Zr-MOF as drug delivery system for carboxylate functionalized molecules” *Polyhedron*, 2018, 156, 131-137.
IF = 2,067; N = 1.

[H7]. P. Deria, J. E. Mondloch, O. Karagiari, W. Bury,* J. T. Hupp,* O. K. Farha* „Beyond Post-synthesis Modification: Evolution of Metal-organic Frameworks via Building Block Replacement” *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 5896-5912.
IF = 33,383; N = 327.

[H8]. O. V. Gutov,‡ W. Bury,‡ D. A. Gomez-Gualdrón, V. Krungleviciute, D. Fairen-Jimenez, J. E. Mondloch, A. A. Sarjeant, S. S. Al-Juaid, R. Q. Snurr,* J. T. Hupp,* T. Yildirim,* O. K. Farha* „Water-Stable Zirconium-Based Metal-Organic Framework Material with High-Surface Area and Gas-Storage Capacities” *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 12389-12393.
IF = 5,731; N = 68.

[H9]. T. C. Wang,‡ W. Bury,‡ D. A. Gómez-Gualdrón, N. A. Vermeulen, J. E. Mondloch, P. Deria, K. Zhang, P. Z. Moghadam, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr,* J. F. Stoddart,* J. T. Hupp,* O. K. Farha* „Ultrahigh Surface Area Zirconium MOFs and Insights into the Applicability of the BET Theory” *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 3585-3591.
IF = 13,038; N = 141.

[H10]. W. Bury,* A. M. Walczak, M. K. Leszczyński, J. A. R. Navarro* „Rational design of noncovalent diamondoid microporous materials for low-energy separation of C₆-hydrocarbons” *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 15031-15037.
IF = 14,357; N = 0.

Wskaźniki bibliometryczne opublikowanych prac.

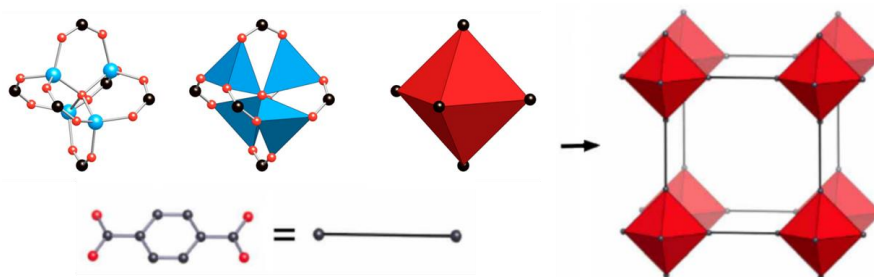
Wybrane publikacje [H1]-[H10]	
Liczba publikacji	10
Suma punktów IF	108,686
Średnia liczba punktów IF na publikację	10,869
Całkowita liczba cytowań	1116
bez autocytowań	1082
Wszystkie publikacje	
Liczba publikacji	46
Wskaźnik Hirscha (h-index)	25
Suma punktów IF	407,485
Średnia liczba punktów IF na publikację	8,858
Całkowita liczba cytowań	3149
bez autocytowań	3042

Analiza bazująca na bazie Web of Science (WoS, wcześniej Web of Knowledge), dostępna online pod adresem webknowledge.com, dostęp: 3.03.2019.

4.3 Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

4.3.1 Wprowadzenie

W XXI wieku synteza nowych materiałów funkcjonalnych stała się jednym z głównych wyzwań zaawansowanej technologii. W tej dziedzinie projektowanie i synteza materiałów porowatych o zdefiniowanych rozmiarach porów stanowi niezwykle istotne zagadnienie. Poszukiwania te napędzane są zapotrzebowaniem na nowe materiały możliwe do wykorzystania jako nośniki katalizatorów, do separacji czy przechowywania gazów. Grupą materiałów o niezwykle szerokim wachlarzu zastosowań w przemyśle i badaniach naukowych są **zeolity**. Istnieją jednak poważne ograniczenia w możliwości tworzenia struktur zeolitowych o dowolnym rozmiarze porów, gdyż rozmiary te determinowane są poprzez układ jednostek glinokrzemianowych, których ułożenia nie można w pełni kontrolować. Z tego względu od wielu lat nieprzerwanie trwa eksploracja nowych grup materiałów o zbliżonych właściwościach do zeolitów, które zbudowane będą z bardziej modularnych jak i podatnych na funkcjonalizację elementów budulcowych połączonych wiązaniami kowalencyjnymi, donorowo-akceptorowymi lub niekowalencyjnymi.



Rys. 1 Idea węzła i łącznika w budowie sieci metaliczno-organicznej typu MOF na przykładzie klastera $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ oraz anionu kwasu tereftalowego.

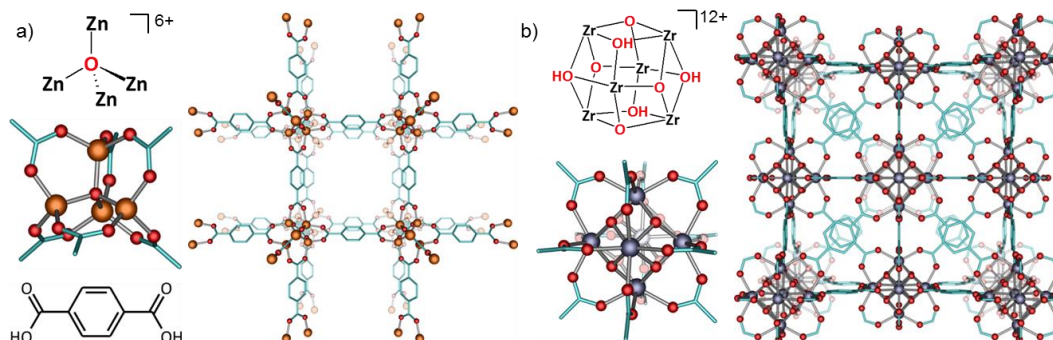
Porowate **sieci metaliczno-organiczne** (ang. *metal-organic frameworks*, MOF) stanowią w ostatnich dwóch dekadach bardzo dynamicznie rozwijaną grupę materiałów [1]. Zgodnie z zaproponowaną definicją sieć MOF zbudowana jest z **węzłów** (pojedyncze jony lub większe nieorganiczne fragmenty strukturalne) oraz bardziej lub mniej „elastycznych” fragmentów organicznych pełniących funkcję **łączników** (Rys. 1). Takie połączenie elementów strukturalnych, przy zastosowaniu chemii koordynacyjnej, pozwala na zaprojektowanie ogromnej liczby struktur periodycznych, które w wielu przypadkach charakteryzują się niską gęstością ($d \geq 0.124 \text{ g/cm}^3$ [2]) oraz trwałą porowatością.

W trakcie projektowania nowych sieci MOF do określonych zastosowań, należy wziąć pod uwagę wiele czynników. Na przykład, przy tworzeniu nowych materiałów do wysokociśnieniowej adsorpcji gazów (np. H_2 , CH_4) projektowane materiały powinny się charakteryzować dużą powierzchnią właściwą oraz dużą objętością porów [3, **H8**, **H9**]. Ponadto inne czynniki odgrywają znaczącą rolę, w tym **topologia sieci krystalicznej** i związana z nią kontrola **interpenetracji sieci**

- 1 H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276.
- 2 P. Li, N. A. Vermeulen, C. D. Malliakas, D. A. Gómez-Gualdrón, A. J. Howarth, B. L. Mehdi, A. Dohnalkova, N. D. Browning, M. O’Keeffe, O. K. Farha, *Science*, **2017**, 356, 624.
- 3 O. K. Farha, A. Ö. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nature Chem.* **2010**, 2, 944.

krystalicznej [**H1**, **H9**], jak również stabilność chemiczna (np. wobec wilgoci oraz innych czynników korozyjnych) [**H3**, **H8**], mechaniczna i termiczna sieci krystalicznej [**H10**].

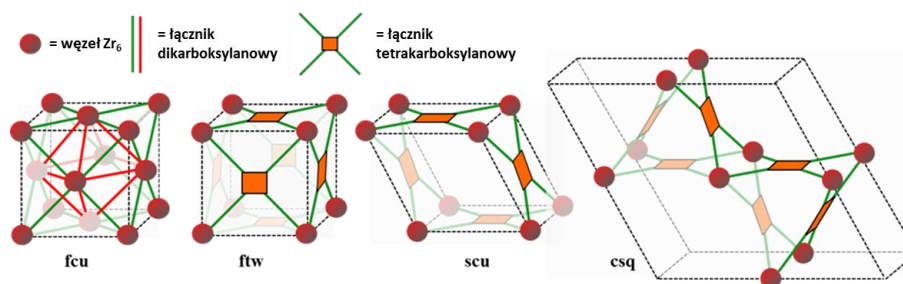
Pionierskie rezultaty otrzymano projektując polimeryczne karboksylany cynku, zbudowane z tetraedrycznych jednostek strukturalnych $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ połączonych organicznymi łącznikami dikarboksylanowymi (np. BDC^{2-} = dianion kwasu terftalowego, Rys. 2a) [4]. W efekcie łączenia odpowiednich elementów strukturalnych możliwe jest uzyskanie dużych przestrzeni wewnątrz struktury krystalicznej pomiędzy jednostkami budulcowymi, które zajmowane są przez cząsteczki gości (do 90% objętości kryształu).



Rys. 2 Modelowe sieci MOF - budowa węzła i łącznika: a) **MOF-5**; b) **UiO-66**.

Pierwsze badania oksocynkowych sieci MOF (np.: **MOF-5**, Rys. 2a) szybko zostały rozszerzone o poszukiwania nowych układów zbudowanych z klasterów innych metali, charakteryzujących się wyższą stabilnością. W tym obszarze na szczególną uwagę zasługują materiały mikroporowate zbudowane z klasycznych karboksylanowych łączników organicznych oraz węzłów oksocykonowych. Taka kombinacja elementów budulcowych zaowocowała otrzymaniem szeregu nowych sieci MOF o wysokiej stabilności termicznej, mechanicznej oraz chemicznej. Prototypowym materiałem w tej grupie jest **UiO-66** (UiO = Universitetet i Oslo) zbudowany z jednostek $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12-}$ oraz łączników BDC²⁻ (Rys. 2b) [5].

Z punktu widzenia analizy topologicznej, **UiO-66** klasyfikowany jest jako sieć o topologii **fcu** (Rys. 3). Zastosowanie koncepcji **syntezy retikularnej** [4a], polegającej na systematycznym wydłużaniu łączników, teoretycznie pozwala na otrzymanie struktur cyrkonowych o znacznie

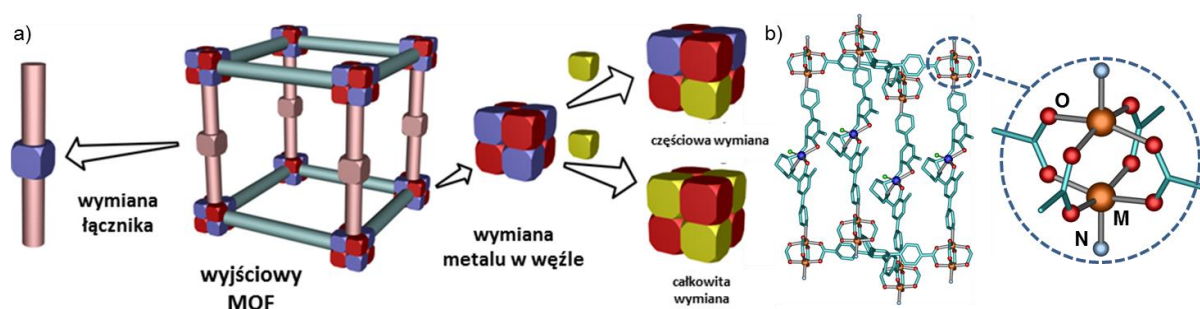


Rys. 3 Przykłady typów topologii obserwowanych w cyrkonowych sieciach MOF przy wykorzystaniu łączników di- lub tetrakarboksylanowych.

4. a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469; b) N. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Wodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, 300, 1127.
- 5 J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13850.

większej porowatości przy zachowaniu wysokiej stabilności [6, **H5**]. W ostatnich latach pojawiło się wiele przykładów obrazujących, że poprzez zmianę geometrii łączników karboksylanowych z liniowej na kwadratową możliwe jest tworzenie nowych typów sieci krystalicznych: o innych topologiach, jak na przykład: **ftw**, **scu** i **csq** (Rys. 3), charakteryzujących się odmienną wielkością i geometrią porów, co ma ogromny wpływ na ich zdolności sorpcyjne oraz stabilność. W swoich badaniach podjąłem szereg zagadnień związanych z projektowaniem i syntezą nowych cyrkonowych sieci MOF, które są tematem prac **H4-H9**.

Zazwyczaj materiały MOF otrzymywane są na drodze reakcji solwotermalnych pomiędzy prekursorami jonów metali oraz odpowiednimi łącznikami organicznymi. Najtrwalsze materiały otrzymywane w ten sposób wykazują wysoką stabilność termiczną do temperatur rzędu 500 °C. Niezwykłe właściwości materiałów MOF otworzyły nowe obszary ich potencjalnych zastosowań, np.: przechowywanie gazów [7, **H8**, **H9**], separacja małych cząsteczek [8, **H10**], kataliza [9, **H4**], sensory [10], czy nośniki leków [11, **H6**].



Rys. 4 a) Sposoby modyfikacji struktury MOF, b) przykład sieci MOF typu *pillared paddlewheel*.

Metody syntezy *de novo* materiałów MOF charakteryzują się ograniczonymi możliwościami wprowadzania złożonych łączników zawierających dodatkowe grupy funkcyjne. To ograniczenie zainicjowało intensywne poszukiwania metod postsyntetycznej modyfikacji sieci MOF (Rys. 4) [12]. Na szczególną uwagę zasługuje metoda wymiany łączników SALE stałe (ang. *solvent-assisted linker exchange*) [13, **H7**], która pozwala na zamianę łączników obecnych w strukturze nowymi w wyniku reakcji ciecz-ciało stałe. Dzięki metodzie SALE można otrzymać nowe pochodne, których synteza *de novo* była niemożliwa, jak również kontrolować interpenetrację sieci krystalicznej [**H1**] czy wprowadzać ligandy posiadające reaktywne lub motoryczne grupy funkcyjne [14,15]. Do modelowych badań nad przekształceniami materiałów MOF bardzo atrakcyjną grupę stanowią struktury typu *pillared paddlewheel*, czyli trójwymiarowe sieci, zbudowane z dwuwymiarowych

- 6 a) W. Morris, B. Voloskiy, S. Demir, F. Gándara, P. L. McGrier, H. Furukawa, D. Cascio, F. J. Stoddart, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6443; b) D. Feng, Z. Gu, J. R. Li, H. L. Jiang, Z. Wei, H. C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10307.
- 7 M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 782.
- 8 J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 869.
- 9 J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1450.
- 10 L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2011**, 112, 1105.
- 11 P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P.K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R.E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1232.
- 12 S.M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 970.
- 13 O. Karagiari, W. Bury, J. E. Mondloch, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4530.
- 14 N. A. Vermeulen, O. Karagiari, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, J. T. Hupp, O. K. Farha, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14916.
- 15 W. Danowski, T. van Leeuwen, S. Abdolazadeh, D. Roke, W. R. Browne, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Nat. Nanotechnol.* 2019, DOI: 10.1038/s41565-019-0401-6.

warstw węzłów metalicznych połączonych ligandami polikarboksylianowymi oraz łącznikami bispirydynowymi (Rys. 4). Materiały te stanowią grupę stosunkowo dobrze poznaną, dzięki czemu w literaturze istnieje wiele przykładów tego typu struktur [16]. W swoich badaniach wykorzystałem cynkowe sieci *pillared paddlewheel* jako układy modelowe do badania post-syntetycznej wymiany łączników SALE [**H1**, **H2**] oraz transmetalacji [**H3**].

Prace, które stanowią cykl habilitacyjny odzwierciedlają moje zainteresowania naukowe rozwinięte po obronie doktoratu. W latach 2009-11 byłem kierownikiem projektu MNiSW NN204142237 „Projektowanie, otrzymywanie, charakterystyka strukturalna oraz badanie zdolności sorpcyjnych gazów oryginalnych nieorganiczno-organicznych materiałów mikroporowatych”, w którym podjąłem pierwsze prace badawcze w obszarze materiałów porowatych. Te pierwsze doświadczenia skłoniły mnie do poszerzenia swoich umiejętności i zdobycia nowego doświadczenia u najlepszych światowych ekspertów w tej dziedzinie. Dzięki środkom finansowym pozyskanym w ramach indywidualnych projektów w prestiżowych programach „Mobilność Plus” (staż 12-miesięczny) Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, „Kolumb” (staż 12-miesięczny) Fundacji na rzecz Nauki Polskiej oraz Programu Rozwojowego Politechniki Warszawskiej (staż 6-miesięczny), w czerwcu 2011 roku rozpocząłem 3-letni staż podoktorski w zespole profesora Josepha Huppa na Uniwersytecie Northwestern w Evanston w Stanach Zjednoczonych. Po powrocie ze stażu rozwijałem badania nad materiałami porowatymi. W roku 2015 rozpocząłem realizację 5-letniego grantu finansowanego ze środków NCN w programie Sonata Bis „Rozwijanie nowych strategii syntezy nieorganiczno-organicznych materiałów porowatych”.

Przedstawiony przeze mnie **cykl 10 prac** stanowi kompendium dotyczące projektowania, syntezy, post-syntetycznej modyfikacji i charakteryzacji materiałów porowatych o zdefiniowanej budowie do określonych zastosowań sorpcyjnych. Swoje wysiłki syntetyczne skupiłem na sieciach porowatych zawierających **jony cynku i cyrkonu**. Taki dobór pierwiastków podyktowany był wykorzystaniem dobrze poznanych i zdefiniowanych układów modelowych, w których obserwacja określonych przemian strukturalnych możliwa jest z wykorzystaniem powszechnie dostępnych metod. W niniejszym autoreferacie omówię podjęte przeze mnie trzy główne podejścia projektowe do tworzenia struktur o wymaganych parametrach strukturalnych, wykorzystując: syntezę *de novo*, metody post-syntetycznej modyfikacji modelowych sieci MOF oraz projektowanie materiałów o określonych parametrach strukturalnych przy wykorzystaniu badań *in silico* i baz danych. W dalszej części autoreferatu przedstawię najważniejsze wyniki moich badań, które zostały opisane w pracach **H1-H10**. W celu przedstawienia wyników w szerszym kontekście prace zostały pogrupowane i opisane jako 4 bloki tematyczne:

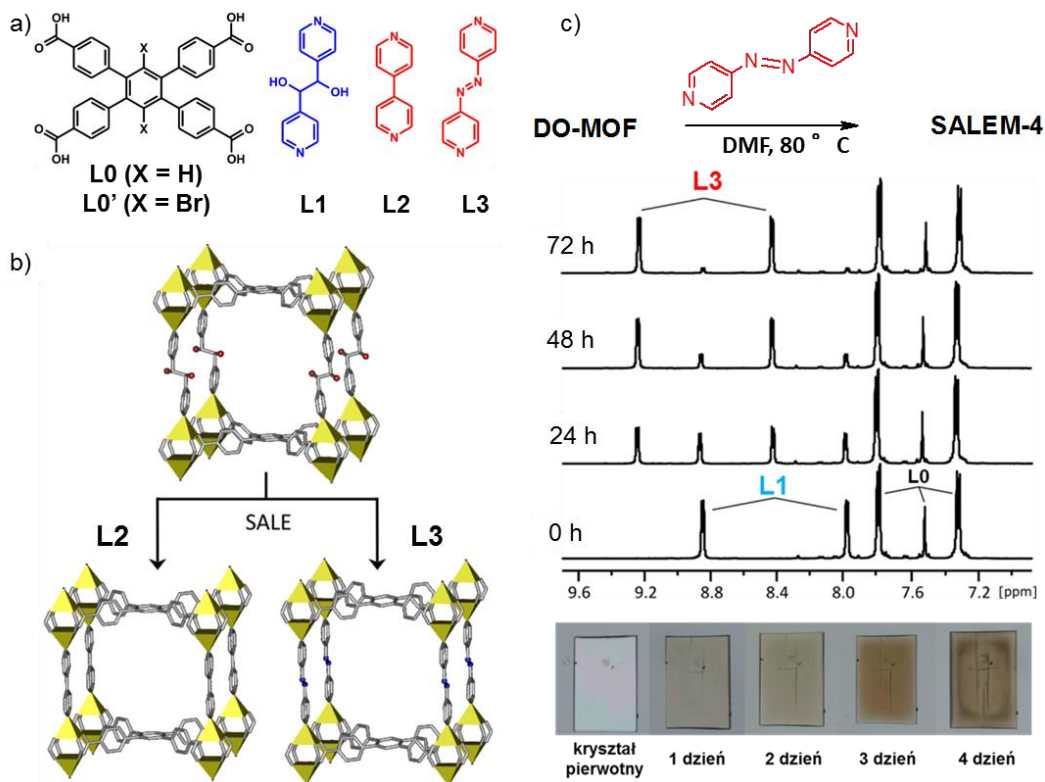
1. Metoda postsyntetycznej wymiany elementów budulcowych w cynkowych sieciach typu *pillared paddlewheel* oraz analiza wybranych czynników determinujących szybkość wymiany (**H1-H3**);
2. Cyrkonowe mezoporowate sieci MOF jako platforma do funkcjonalizacji na drodze chemisorpcji małych cząsteczek (**H4-H6**);
3. Cyrkonowe mikro-mezoporowate sieci MOF o dużej powierzchni właściwej – weryfikacja modelu sorpcji diazotu w sieciach MOF (**H8-H9**);
4. Cynkowe niekowalencyjne sieci mikroporowate do sorpcji i separacji węglowodorów C₆ (**H10**).

16. B. Ma, K. Mulfort, J.T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4912.

4.3.2 Uzyskane wyniki

1. Metoda postsyntetycznej wymiany elementów budulcowych w cynkowych sieciach typu pillared paddlewheel oraz analiza wybranych czynników determinujących szybkość wymiany (**H1-H3**)

Metoda postsyntetycznej modyfikacji struktury materiałów MOF na drodze wymiany łączników (SALE) została opracowana w zespole prof. Huppa [13]. Pierwsze prace dotyczyły wykorzystania metody SALE w syntezie materiałów typu ZIF (ang. zeolitic imidazolate framework), których synteza *de novo* była niemożliwa. Wyniki te zostały opublikowane w formie dwóch artykułów w *Chemical Science* oraz w *Journal of the American Chemical Society* w 2012 roku [17]. Prace te stały się przyczynkiem do podjęcia przeze mnie kolejnych, bardziej systematycznych badań w kierunku poznania możliwości i ograniczeń tej metody. Z tego względu w swoich badaniach skupiłem uwagę na próbach rozszerzenia zastosowania metody SALE na inne typy materiałów mikroporowatych, jak na przykład układy typu *pillared paddlewheel*. Jako układ modelowy do swoich badań wybrałem dobrze scharakteryzowany materiał MOF o nieinterpenetrującej sieci, $[(\text{Zn}_2(\text{L0})(\text{L1})_n)]$ (**DO-MOF**, Rys. 5b), oparty na tetrakarboksylanowym ligandzie (**H₄L**) oraz łączniku bispirydynowym (**L1**) [18]. W strukturze materiału **DO-MOF** obecne są wolne przestrzenie

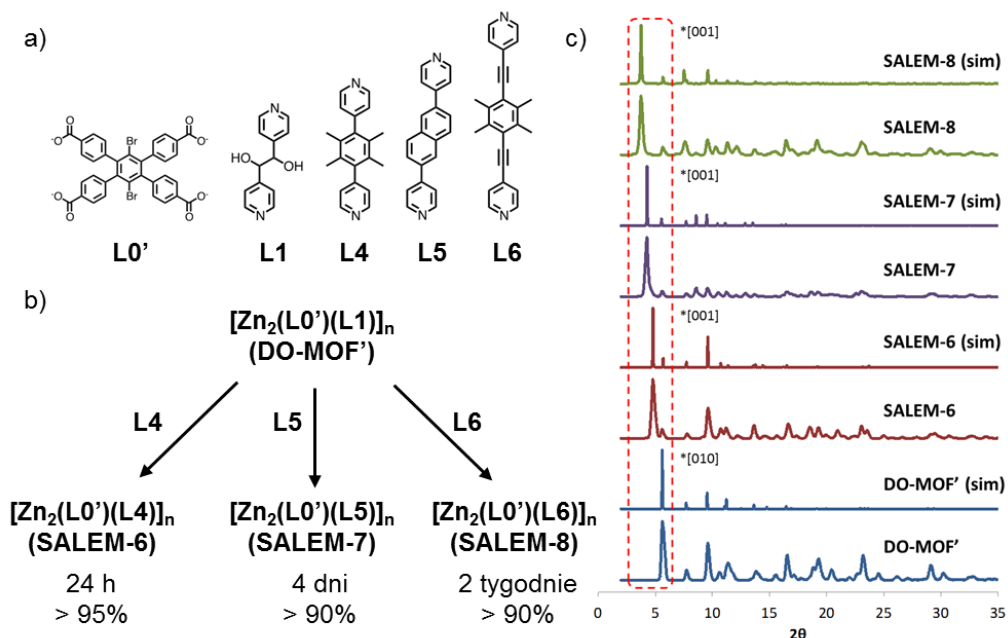


Rys. 5 Badanie procesu wymiany łączników metodą SALE w materiale **DO-MOF**: a) elementy strukturalne badanej sieci MOF, b) schemat procesu wymiany łączników **L2** i **L3**, c) badanie przebiegu wymiany łącznika **L3** w materiale **DO-MOF** z wykorzystaniem spektroskopii ^1H NMR oraz mikroskopii optycznej.

- 17 a) O. Karagiari, M. B. Lalonde, W. Bury, A. A. Sarjeant, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18790; b) O. Karagiari, W. Bury, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 3256.
18 K. L. Mulfort, O. K. Farha, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3866.

między jednostkami budulcowymi które zajmują około 76% objętości kryształu. Dzięki temu **DO-MOF** jest znakomitym układem modelowym do badania procesu wymiany łączników. Wykorzystując ligandy bispirydynowe **L2** (~7,1 Å; $pK_a = 4,44$) i **L3** (~9,0 Å; $pK_a = 3,62$), o podobnym rozmiarze ale odmiennej zasadowości w stosunku do **L1** (~8,8 Å; $pK_a = 4,9$), przeprowadziłem eksperymenty wymiany łączników w materiale **DO-MOF** metodą SALE, otrzymując nowe materiały odpowiednio $[Zn_2(L)(L2)]_n$ (**SALEM-3**) oraz $[Zn_2(L)(L3)]_n$ (**SALEM-4**), izostrukuralne z wyjściowym materiałem **DO-MOF**. Należy podkreślić, że podjęte zarówno przeze mnie oraz innych próby syntezy tych materiałów *de novo* prowadzą do uzyskania sieci interpenetrujących o niskiej porowatości [19]. Proces SALE był monitorowany z zastosowaniem spektroskopii 1H NMR oraz mikroskopii optycznej (Rys. 5c). W wyniku moich badań okazało się, że wymiana łącznika **L1** na **L3** przebiega znacznie wolniej niż **L1** na **L2**. W przypadku liganda **L2** praktycznie całkowitą wymianę łącznika wyjściowego obserwowałem po 24 h, natomiast dla łącznika **L3** proces wymiany zajmuje nawet 4 dni. Obserwowany efekt jest zgodny ze względną skalą zasadowości łączników **L2** i **L3**.

Praca **H2** jest kontynuacją i rozszerzeniem badań opisanych przeze mnie w pracy **H1**. W tym przypadku zaproponowałem grupę dłuższych ligandów bispirydynowych: **L4** (~11 Å, $pK_a = 4,86$), **L5** (~14 Å, $pK_a = 4,75$) i **L6** (~17 Å, $pK_a = 4,21$) (Rys. 6a,b). W tym przypadku materiałem wyjściowym była sieć MOF $[Zn_2(L0')(L1)]_n$ (**DO-MOF'**). Wymiana łączników prowadzona była wobec próbek monokryształów **DO-MOF'**. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów wymiany łączników **L4-L6** uzyskałem nowe materiały MOF nazwane odpowiednio **SALEM-6**, **SALEM-7** i **SALEM-8**, zawierające dłuższe łączniki w strukturze krystalicznej. Badania PXRD dla otrzymanych materiałów potwierdzają czystość fazową otrzymanych produktów. Ponadto można zaobserwować stopniowe przesunięcie refleksu o najmniejszej wartości 2θ odpowiadającego

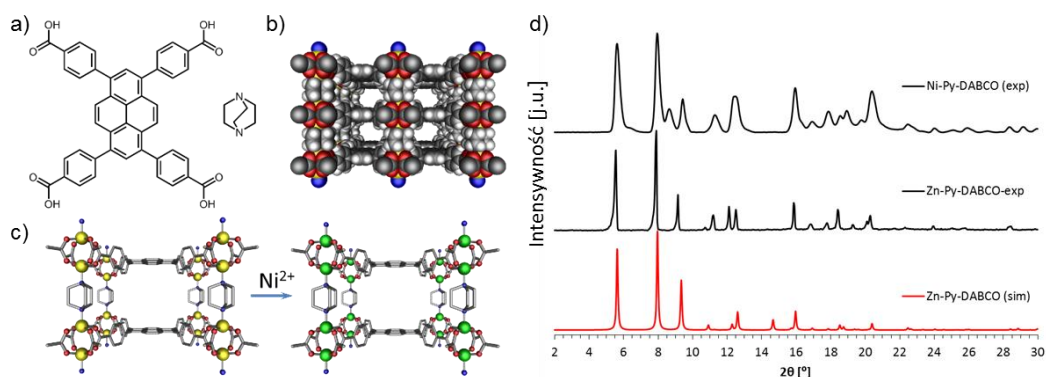


Rys. 6 Badanie procesu wymiany łączników metodą SALE: a) elementy strukturalne sieci MOF $[Zn_2(L0')(L1)]_n$, b) schemat procesów wymiany łączników, c) porównanie dyfraktogramów proszkowych dla materiału **DO-MOF'** oraz otrzymanych materiałów **SALEM-m** ($m = 6-8$).

¹⁹ O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 950.

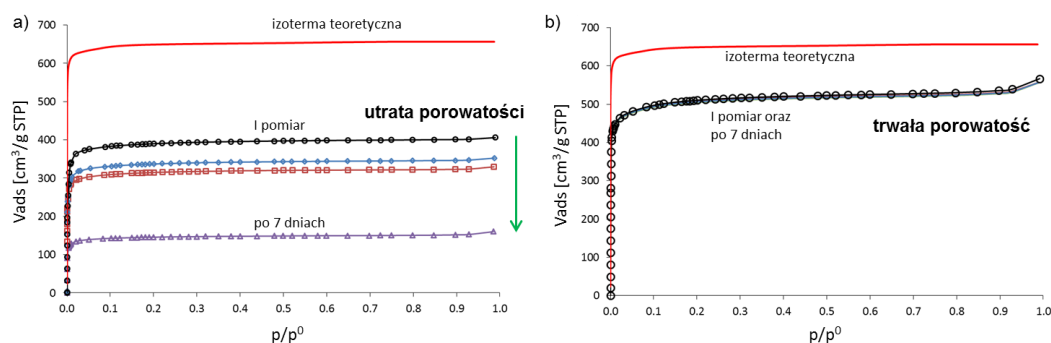
odległości międzypłaszczyznowej dla płaszczyzny sieciowej (001) w kierunku mniejszych wartości kąta dyfrakcyjnego, co świadczy o wzroście wartości stałej sieciowej dla tych sieci krystalicznych (Rys. 6c). Ponadto stwierdziłem, że niezwykle istotnym czynnikiem determinującym wymianę łączników w strukturze **DO-MOF'** jest względna zasadowość wprowadzanego łącznika wobec łącznika opuszczającego sieć. Eksperymenty przeprowadzone z równomolowymi mieszaninami łączników **L2**/**L3** oraz **L2**/**L4** na krystalicznych próbkach materiału **DO-MOF'**, pozwoliły stwierdzić preferowaną inkorporację odpowiednio łączników **L2** oraz **L4**. Wyniki te świadczą o tym, że to zasadowość łącznika, a niekoniecznie jego wielkość, ma decydujący wpływ na szybkość wymiany łączników w sieci krystalicznej.

Postsyntetyczna modyfikacja materiałów mikroporowatych może obejmować nie tylko wymianę łączników ale również wymianę kationów w węzłach. Zagadnienie to było tematem pracy **H3** przedstawionego cyklu publikacji. Należy podkreślić, że wymiana kationów metalu w węzle sieci MOF może prowadzić do otrzymania materiału o odmiennej stabilności oraz wpływać na charakter oddziaływań sieci z cząsteczkami adsorbowanymi w porach (np. cząsteczkami wodoru). W efekcie możliwa jest istotna poprawa właściwości sorpcyjnych gazów, co umożliwia ich łatwiejsze przechowywanie lub separację. W powyższej pracy skupiłem się na zbadaniu wymiany centrów metalicznych w oryginalnym materiale MOF typu *pillared paddlewheel* $[\text{Zn}_2(\text{TBAPy})(\text{DABCO})]_n$ (**NU-505-Zn**) zaprojektowanym w oparciu o kombinację dwóch łączników: rozbudowanego liganda tetrakarboksylanowego (**TBAPy**⁴⁻) oraz krótkiego liganda dwuazotowego - 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (**DABCO**) (Rys. 7).



Rys. 7 Budowa materiału **NU-505-Zn**: a) łączniki organiczne oraz b) model czaszowy sieci krystalicznej materiału; c) schemat wymiana jonów metalu w węzłach materiału MOF; d) porównanie dyfraktogramów proszkowych dla wyjściowego **NU-505-Zn** oraz materiału **NU-505-Ni** otrzymanego w wyniku transmetalacji.

Z przeprowadzonych przeze mnie szczegółowych badań sorpcyjnych dla **NU-505-Zn** wynikało, że próby aktywacji (desolvatacji) tego materiału mikroporowatego nie dawały satysfakcjonujących parametrów sorpcji cząsteczek diazotu (Rys. 8a). Ponadto stwierdziłem, że materiał **NU-505-Zn** jest niestabilny i stopniowo traci swoją porowatość, co zostało wykazane na drodze kolejnych eksperymentów sorpcyjnych. Zastosowanie wymiany jonów cynku na jony niklu w temperaturze 100 °C w DMSO jako medium reakcyjnym pozwoliło na wymianę 94% kationów Zn^{2+} na Ni^{2+} w czasie 48 h, co zostało potwierdzone metodą ICP-OES. Należy podkreślić, że struktura krystaliczna otrzymanego materiału **NU-505-Ni** była analogiczna do materiału wyjściowego, co zostało potwierdzone badaniami dyfrakcji PXRD (Rys. 7d).



Rys. 8 Porównanie izoterm adsorpcji diazotu ($T = 77\text{ K}$) dla sieci MOF typu *pillared paddlewheel* przed i po transmetalacji: a) NU-505-Zn, b) NU-505-Ni.

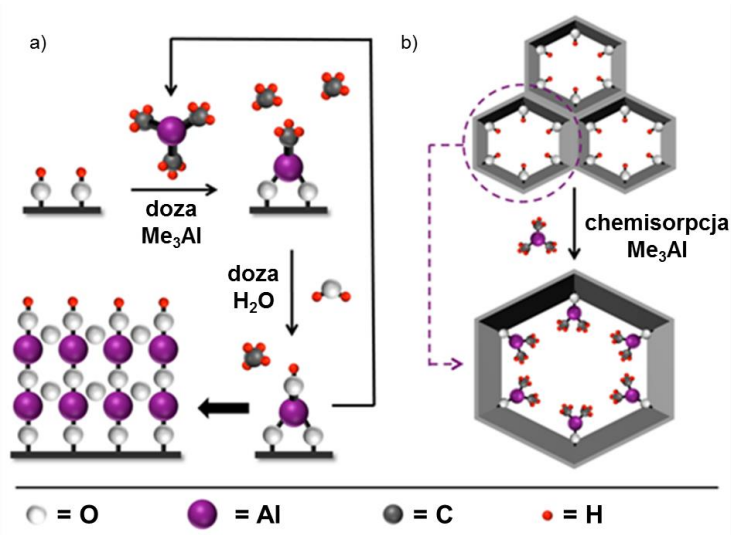
Zagadnienia dotyczące postsyntetycznej modyfikacji struktur są ciągle obszarem słabo poznanym. Dla pełniejszego zrozumienia mechanizmów wymiany elementów strukturalnych w sieciach krystalicznych MOF na drodze reakcji ciecz-ciało stałe potrzebne są bardziej systematyczne badania na różnych grupach materiałów. Bardziej wnikliwa analiza pozwoli w przyszłości na pełniejsze zrozumienie tych fundamentalnych procesów i rozstrzygnięcie ścieżek ich przebiegu.

2. Cyrkonowe mezoporowate sieci MOF jako platforma do funkcjonalizacji na drodze chemisorpcji małych cząsteczek (H4-H6)

W kolejnym etapie swoich badań skupiłem się na eksploracji nowych struktur MOF o wysokiej stabilności oraz posiadających możliwość postsyntetycznej modyfikacji sieci. Sieci MOF zawierające jony cyrkonu mogą być idealną platformą do tworzenia stabilnych materiałów mikroporowatych. Pierwsze doniesienia o syntezie cyrkonowych sieci MOF pochodzą z zespołu Lilleruda z roku 2008, kiedy to opublikowano pracę o materiale **UiO-66** – pochodnej kwasu tereftalowego [5]. Wyróżniająco cechą materiałów cyrkonowych jest wysoka stabilność wiązań Zr-O zarówno w heterordzeniowych klasterek oksocyrkonowych $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ jak również w przypadku połączeń jonów Zr^{4+} z anionami karboksylanowymi. Kombinacja wysokiej stabilności termicznej z unikalnymi właściwościami koordynacyjnymi cyrkonu stały się w krótkim czasie polem badań o ogromnych możliwościach.

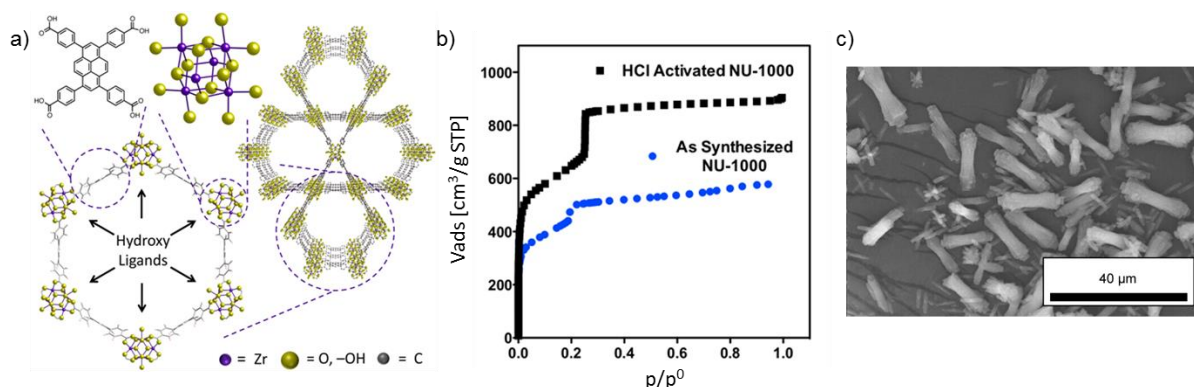
W zespole prof. Huppa podejmowane były próby modyfikacji sieci MOF z wykorzystaniem metody osadzania warstw atomowych ALD. Takie oryginalne podejście do postsyntetycznej modyfikacji materiału porowatego nie było wcześniej zaprezentowane w literaturze i stanowiło ogromne wyzwanie koncepcyjne (Rys. 9b). Prowadzone przeze mnie badania doprowadziły do pionierskiej modyfikacji materiału MOF metodą ALD.

Zastosowanie metody ALD do funkcjonalizacji materiału MOF niesie ze sobą określone wymagania w stosunku do materiału poddawanego temu procesowi. Wymagania te wynikają z warunków procesu ALD, który został zoptymalizowany do modyfikacji płaskich powierzchni (wysoka temperatura, bardzo reaktywne reagenty metaloorganiczne, brak rozpuszczalnika) (Rys. 9a). W związku z tym, trzema podstawowymi wymaganiami stawianymi substratom do ALD są: wysoka stabilność termiczna, obecność równomiernie rozłożonych reaktywnych grup funkcyjnych oraz ich dostępność steryczna. Przełożenie metody ALD na materiał MOF (AIM = ALD in MOF) było ogromnym wyzwaniem, jednak w wyniku moich badań udało się połączyć te trzy niezbędne warunki w nowym materiale mikro-mezo-porowatym, który otrzymał nazwę **NU-1000**.



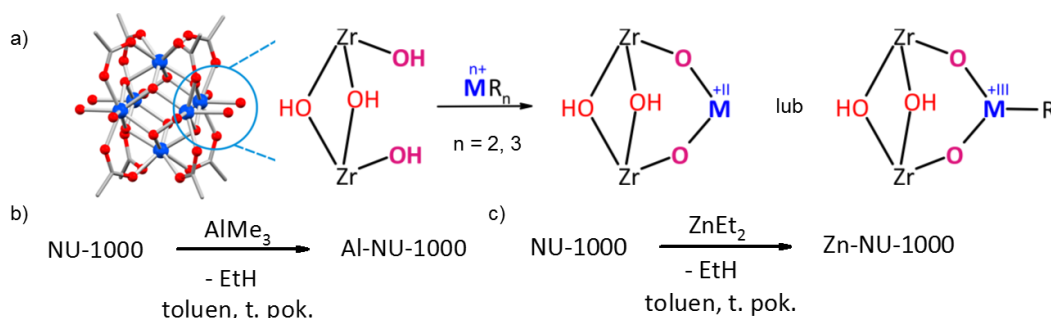
Rys. 9 Schemat ideowy chemisorpcji Me_3Al metodą ALD: a) na powierzchni, oraz b) w porach materiału MOF.

Otrzymany przeze mnie materiał **NU-1000** zbudowany jest z rdzeni oksocyrykonowych $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{OH})_8]^{8+}$ oraz łączników tetrakarboksylicznych (**TBAPy**⁴⁻). Materiał **NU-1000** charakteryzuje się wysoką stabilnością termiczną (do 350 °C), dużą porowatością oraz unikalną geometrią porów (mezopory o średnicy ~30 Å, Rys. 10). Dzięki takiej budowie (węzły sieci zawierające grupy –OH) i wysokiej trwałości zarówno termicznej jak i chemicznej, **NU-1000** okazał się doskonałą platformą do funkcjonalizacji z wykorzystaniem chemisorpcji (m. in. techniką ALD).



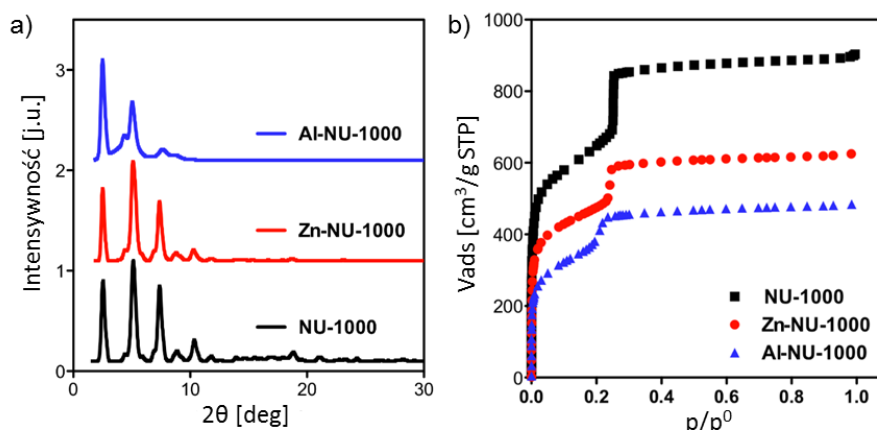
Rys. 10 a) Budowa podstawowych jednostek budulcowych oraz struktura materiału **NU-1000**; b) izotermie adsorpcji N_2 ($T = 77 \text{ K}$) dla **NU-1000**; c) obrazy elektronicznej mikroskopii skaningowej mikrokrystalicznej próbki **NU-1000**.

Chemisorpcyjna funkcjonalizacja **NU-1000** przeprowadzona była na dwa sposoby, metodą chemisorpcji z roztworu oraz z fazy gazowej z wykorzystaniem techniki ALD. W swoich badaniach skupiłem się na chemisorpcji z roztworu, natomiast modyfikacje metodą ALD prowadzone były przez Dr. J. Mondlocha. Na podstawie modelowych eksperymentów prowadzonych w roztworze Me_3Al oraz Et_2Zn , jak i wykorzystując czyste związki metaloorganiczne w postaci par (podejście ALD), zaobserwowaliśmy podobny przebieg reakcji **NU-1000** ze związkami metaloorganicznymi z utworzeniem materiałów **Al-NU-1000** oraz **Zn-NU-1000**.



Rys. 11 a) Schemat ideowy modyfikacji węzła cyrkonowego związkami metaloorganicznymi oraz schematy przeprowadzonych reakcji **NU-1000** z: b) Me_3Al oraz c) Et_2Zn .

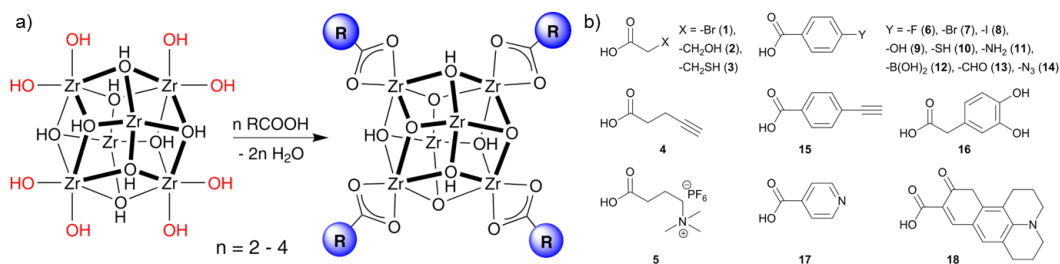
Na podstawie metody ICP-OES oznaczyliśmy stopień inkorporacji glinu i cynku w materiałach **M-NU-1000** ($M = Al, Zn$), stosunek M/Zr_6 wynosił odpowiednio dla Al: 10,0 (z roztworu), 8,1 (ALD) oraz dla Zn: 3,6 (z roztworu), 3,0 (ALD), co świadczy o dobrej dostępności i wysokiej reaktywności grup $Zr-OH$. Na podstawie badań rentgenostrukturalnych PXRD potwierdziłem, że materiały zachowały swoją strukturę krystaliczną, niezależnie od ścieżki modyfikacji chemisorpcyjnej. Na podstawie badań sorpcyjnych diazotu potwierdziliśmy również wysoką porowatość tak zmodyfikowanych materiałów (Rys. 12).



Rys. 12 Charakterystyka budowy **NU-1000** oraz materiałów otrzymanych po modyfikacji **M-NU-1000** ($M = Al, Zn$): a) badania PXRD; b) izoterm adsorpcji N_2 ($T = 77\text{ K}$).

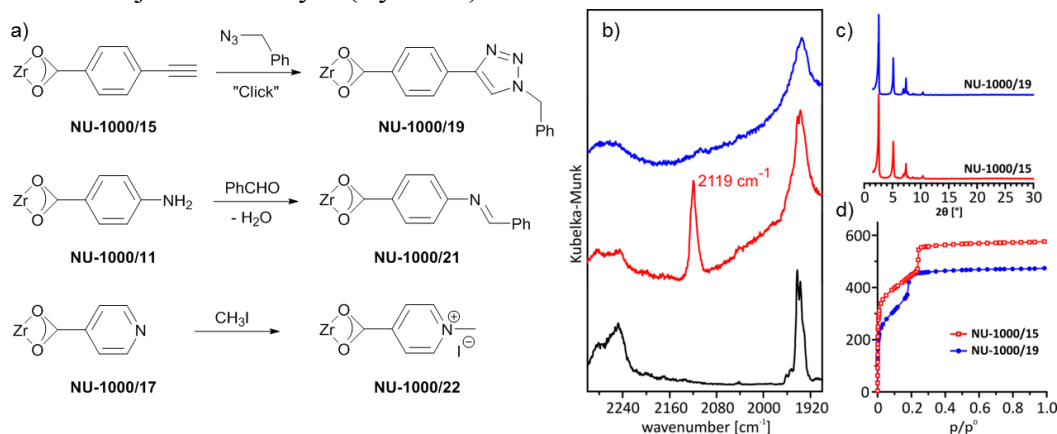
W kolejnych badaniach, opisanych w pracy **H5**, podjąłem próby chemisorpcyjnej funkcjonalizacji węzłów w **NU-1000** z wykorzystaniem wielofunkcyjnych cząsteczek organicznych. Opracowałem i rozwinąłem niezwykle dogodną metodę funkcjonalizacji **NU-1000** poprzez zastosowanie pochodnych kwasów organicznych, które mogą być przyłączane do klastrów $[Zr_6(OH)_4]^{8+}$ w wyniku podstawienia grup hydroksylowych. Metoda chemisorpcyjnej funkcjonalizacji, nazwana *Solvent-Assisted Ligand Incorporation* (SALI), umożliwiła otrzymanie szeregu pochodnych **NU-1000** sfunkcjonalizowanych kwasami organicznymi. W swoich badaniach skupiłem się na reakcjach materiału **NU-1000** z aromatycznymi kwasami karboksylowymi, zawierającymi różnorodne podstawniki (Rys. 13). Badałem wpływ efektów sterycznych, jak również mocy kwasu karboksylowego na stopień inkorporacji cząsteczek do węzła. Na podstawie przeprowadzonych badań spektroskopii NMR stwierdziłem, że możliwe jest przyłączenie maksymalnie 4 cząsteczek kwasu karboksylowego (np. kwas benzoesowy czy izonikotynowy) przez jeden klaster oksocyrkonowy. Wszystkie uzyskane materiały zostały scharakteryzowane

z wykorzystaniem dyfraktometrii proszkowej PXRD, spektroskopii w podczerwieni DRIFT oraz badań sorpcji N₂, potwierdzając zachowanie struktury porowatej produktów.



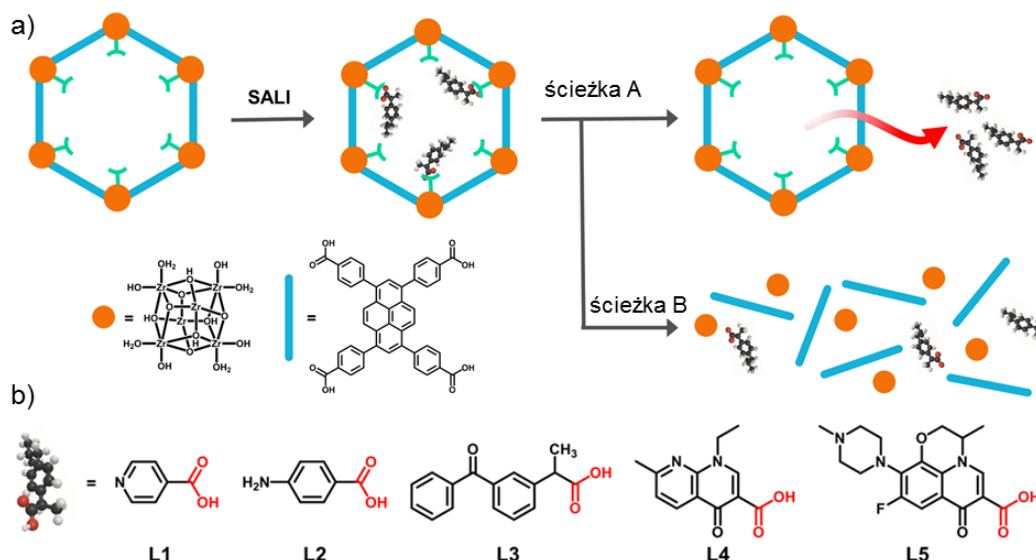
Rys. 13 a) Schemat przebiegu procesu SALI dla węzła oksocykonowego, b) zestawienie ligandów karboksylowych zbadanych w procesie SALI dla NU-1000.

Ponadto, we współpracy z dr. P. Derią, dowiedliśmy, że możliwa jest sekwencyjna funkcjonalizacja, w której zaincorporowane w pierwszym etapie cząsteczki mogą być następnie zmodyfikowane z wykorzystaniem różnych przekształceń, np. reakcji „click”, reakcji kondensacji iminowej lub reakcji alkiłowania jodkiem metylu (Rys. 14a).



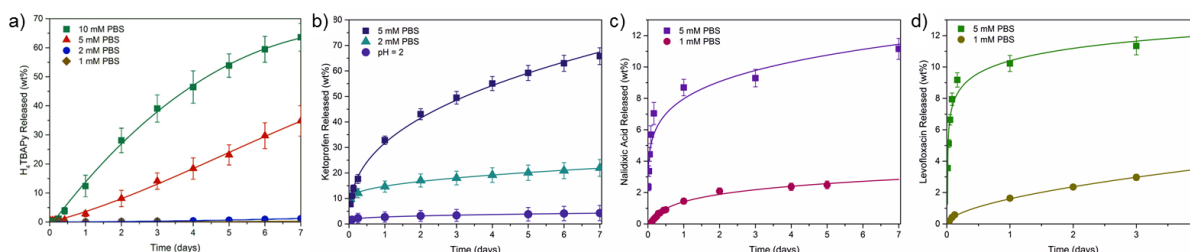
Rys. 14 a) Schemat przebiegu wtórnej funkcjonalizacji NU-1000. Porównanie pochodnych NU-1000 otrzymanych w reakcji „click”: b) fragmenty widm spektroskopii DRIFT - NU-1000 (dół), NU-1000/15 (środek), NU-1000/19 (góra) c) dyfraktogramy proszkowe, d) izoterm adsorpcji N₂ ($T = 77\text{ K}$).

W ramach kolejnej pracy **H6**, zaproponowałem wykorzystanie strategii enkapsulacji modelowych cząsteczek leków w NU-1000 z wykorzystaniem chemisorpcyjnej metody SALI. Do tych modelowych badań wybrane zostały cząsteczki leków zawierające grupy karboksylowe, aby przyłączenie leku było możliwe bezpośrednio do węzła sieci MOF. Wybrano 3 modelowe leki – ketoprofen (**L3**), kwas nalidyksowy (**L4**) i lewofloksacynę (**L5**) (Rys. 15). Ketoprofen, podobnie jak ibuprofen, należy do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ). Ich działanie polega na inhibicji enzymów z rodziny cyklooksygenaz (zarówno COX-1, jak i COX-2), w związku z czym hamowana jest synteza prostaglandyn, prostacykliny i tromboksanów. Taki mechanizm działania wyjaśnia właściwości biologiczne tych leków (działanie przeciwzapalne, przeciwgorączkowe i przeciwbólowe). Kwas nalidyksowy należy do grupy antybiotyków chinolonowych. Jego działanie bakteriobójcze polega na hamowaniu syntezy DNA, przez co zaburza proces jego replikacji. Lewofloksacyna to także lek przeciwbakteryjny, należący do grupy fluorochinolonów. Jej działanie polega na destabilizacji procesu syntezy DNA bakterii.



Rys. 15 a) Schemat przyłączania i uwalniania cząsteczek leków z meziporowatej sieci MOF, b) modelowe cząsteczki leków wybrane do badań.

W ramach dalszych badań sprawdzona została stabilność **NU-1000** w buforach fosforanowych o różnym stężeniu. Badanie trwałości materiału typu MOF w wybranym buforze miało na celu sprawdzenie czy i w jakim tempie polimer ten jest degradowany. Ilościowo można to oznaczyć badając zmianę stężenia łącznika organicznego z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis. Badania wykonywano w kilku różnych buforach: buforze fosforanowym ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) o $\text{pH} = 7,4$; PBS (1mM, 2mM, 5mM) o $\text{pH} = 7,4$ oraz roztworze buforowym o $\text{pH} = 2$. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziliśmy, że **NU-1000** jest stabilny w buforze PBS o stężeniu do 2 mM, natomiast przy wyższych stężeniach jonów fosforanowych ulega stopniowej degradacji z uwolnieniem łączników TBAPy^{4-} .



Rys. 16 a) Badania stabilności **NU-1000** w roztworach PBS o różnym stężeniu. Profile uwalniania leków z materiału **NU-1000** w roztworach PBS o różnym stężeniu: b) ketoprofen, c) kwas nalidyksowy, d) lewofloksacyna.

Z przeprowadzonych badań profili uwalniania wprowadzonych cząsteczek gości (ketoprofen, kwas nalidyksowy i lewofloksacyna) stwierdziliśmy, że w żadnym z prezentowanych przykładów nie obserwuje się 100% uwolnienia leku. Dla wszystkich próbek przy stężeniu 2 mM PBS krzywe uwalniania osiągają *plateau* po 48 h, dając różne ilości uwolnionego leku. Największą wartość zaobserwowano dla ketoprofenu, gdzie uzyskano uwalnianie na poziomie ponad 20% wagowych. Dwa razy mniej uwolnionego zostało kwasu nalidyksowego (10% wagowych), natomiast dla lewofloksacyny widać pewną tendencję wzrostową po upływie 4 dni, gdzie uzyskano około 3% wagowych uwolnionego leku. Zestawiając ze sobą te wartości można uszeregować rosnąco badane

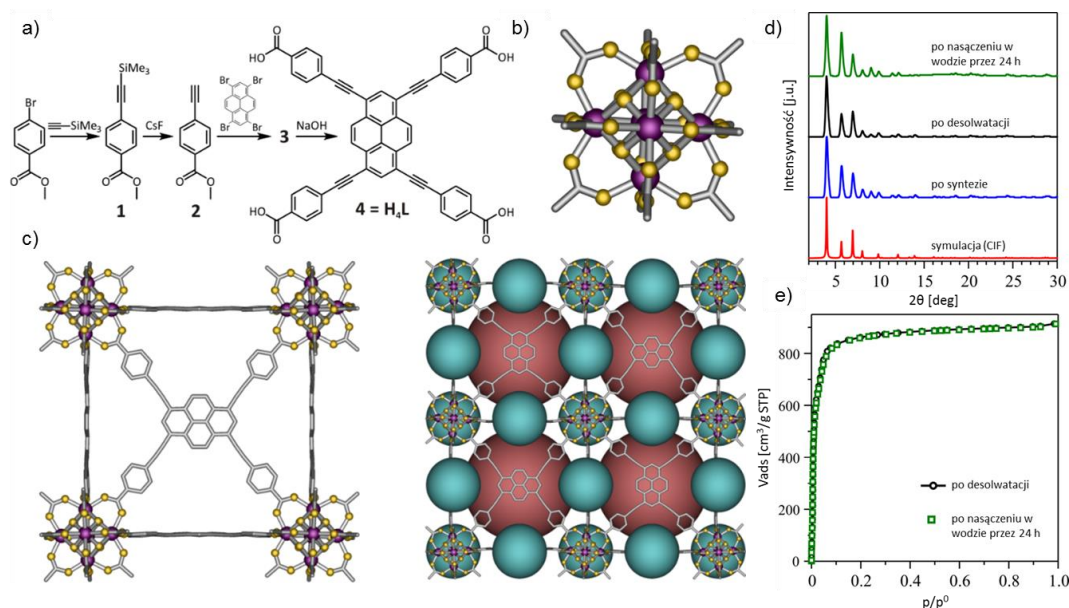
leki zgodnie z szybkością ich uwalniania z materiału **NU-1000**: lewofloksacyna < kwas nalidyksowy < ketoprofen.

Metody postsyntetycznej modyfikacji materiałów MOF z wykorzystaniem metody SALE, SALI czy transmetalacji stały się podstawą opracowania artykułu przeglądowego w *Chemical Society Reviews* ujętego w cyklu publikacyjnym jako pozycja **H7**.

3. Cyrkonowe mikro-mezoporowate sieci MOF o dużej powierzchni właściwej – weryfikacja modelu sorpcji diazotu w sieciach MOF (**H8-H9**)

W swoich badaniach skupiłem się na eksploracji obszaru cyrkonowych sieci MOF zbudowanych z czterofunkcyjnych łączników organicznych zawierających fragment pirenowy. W tym celu swoje wysiłki skupiłem na stworzeniu nowej grupy materiałów, cechujących się większą porowatością, przy zachowaniu wysokiej stabilności sieci krystalicznej. Efektem tych badań są przykłady nowych sieci MOF o topologii **ftw** [6a], które były przedmiotem dwóch prac **H8** i **H9**.

W ramach prowadzonych badań, opisanych w pracy **H8**, zaprojektowałem i otrzymałem nowy materiał mikroporowaty **NU-1100**, w którym wykorzystano łącznik tetrakarboksylanowy oraz węzły $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12-}$ (Rys. 17). **NU-1100** pomimo wykorzystania łącznika o zbliżonej geometrii do łącznika **H4TBAPy**, w zbliżonych warunkach reakcji solwotermalnej, prowadzi do otrzymania sieci MOF o innej topologii niż **NU-1000**, ponieważ struktura **NU-1100** posiada odmienną budowę węzła. Węzeł w **NU-1100** połączony jest z dwunastoma grupami karboksylanowymi, natomiast w **NU-1000** tylko z ośmioma, co powoduje że węzeł w **NU-1100** jest koordynacyjnie wysycony.

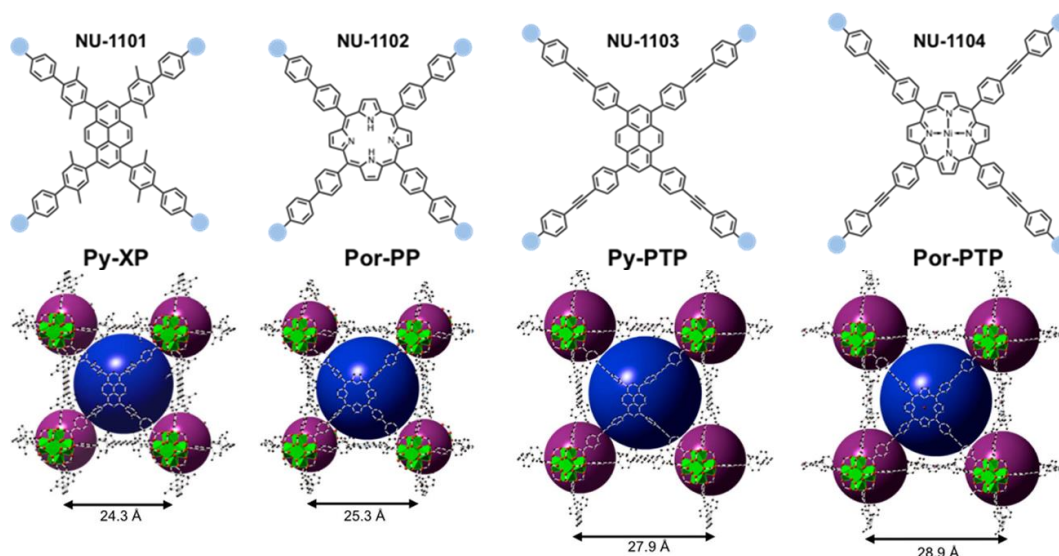


Rys. 17 a), b) Elementy strukturalne oraz c) struktura krystaliczna **NU-1100**, d) porównanie dyfraktogramów proszkowych dla **NU-1100**, e) porównanie izoterm adsorpcji N_2 ($T = 77 \text{ K}$) dla świeżej i nasączonej wodą próbki **NU-1100**.

Dla otrzymanego materiału **NU-1100**, na podstawie pomiarów sorpcyjnych, wyznaczyłem powierzchnię właściwą BET, która wyniosła $4020 \text{ m}^2/\text{g}$. Należy podkreślić, że w chwili otrzymania i scharakteryzowania tego materiału była to najwyższą wartość powierzchni BET wśród cyrkonowych materiałów MOF. Ważnym elementem prowadzonych prac było potwierdzenie stabilności termicznej oraz odporności na czynniki korozyjne (na przykładzie ciekłej wody) sieci

NU-1100. W celu sprawdzenia stabilności **NU-1100** wobec wody przeprowadziłem eksperyment, w którym kryształy materiału były nasączone w wodzie przez 24 h. Po tym czasie poddano je ponownej aktywacji (desolwatacji). Izoterma adsorpcji N_2 dla materiału poddanemu działaniu wody nie odbiegała od izoterm dla świeżo przygotowanego materiału, co potwierdziło wysoką stabilność **NU-1100** wobec ciekłej wody. Ponadto na podstawie wysokociśnieniowych badań (do 60 bar) adsorpcji wodoru i metanu, przeprowadzonych we współpracy z grupą prof. T. Yildirima, stwierdziliśmy, że **NU-1100** posiada bardzo dobre parametry sorpcji powyższych gazów.

Otrzymanie termicznie i chemicznie stabilnego materiału **NU-1100** stało się motywacją do dalszych poszukiwań cyrkonowych sieci porowatych o topologii **ftw**. Celem moich prac było otrzymanie cyrkonowego materiału MOF o możliwie największej powierzchni właściwej BET (w owym czasie), przy założeniu, że topologia **ftw** powinna umożliwić uzyskanie grupy materiałów izoretikularnych. Metoda BET od ponad 80 lat jest jednym z najważniejszych i najbardziej fundamentalnych narzędzi w badaniu adsorpcji fizycznej w materiałach porowatych [20]. Pionierskie prace Snurra i współpracowników dotyczyły poprawnego wykorzystanie tej metody do wyznaczania powierzchni właściwej sieci MOF [21]. Jednak odkrycia nowych materiałów MOF w kolejnej dekadzie spowodowały pilną potrzebę walidacji metody BET dla materiałów o bardzo dużej porowatości, gdyż zastosowanie klasycznej metody BET prowadziło do niespójnych wyników pomiędzy teorią a eksperymentem, przy czym wartości powierzchni uzyskane z danych eksperymentalnych znacząco przewyższały wartości wyznaczone teoretycznie.



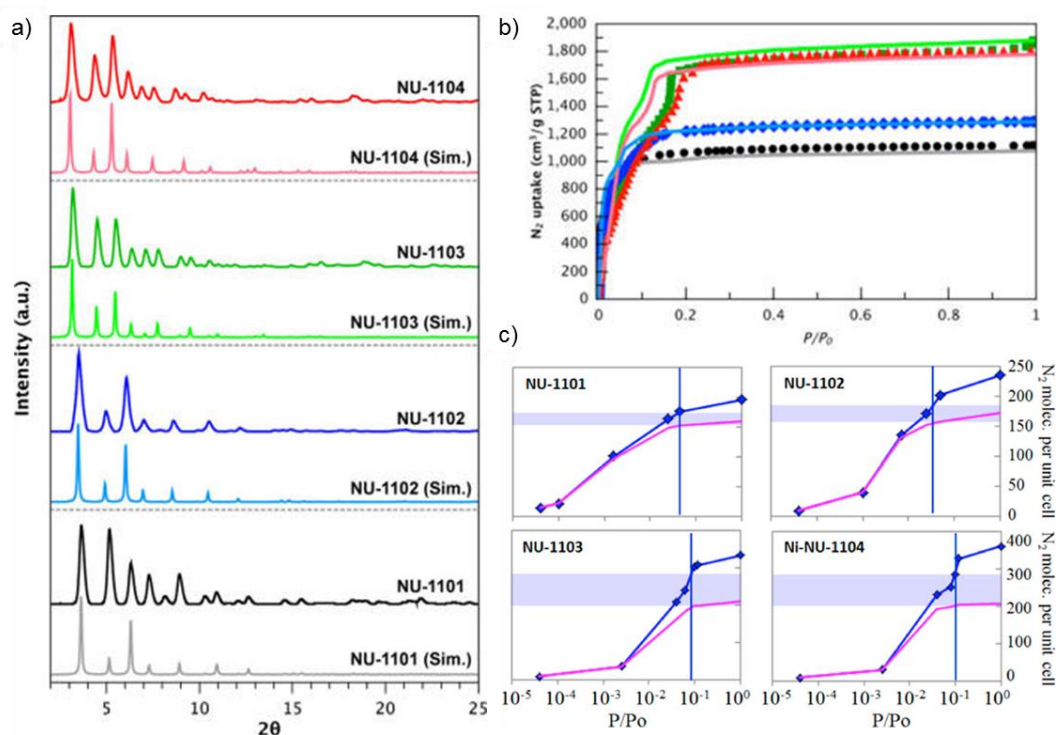
Rys. 18 Budowa łączników organicznych oraz modele struktur krystalicznych dla grupy materiałów **NU-110x** ($x = 1-4$).

W związku z tym pod moim kierunkiem zostały podjęte wysiłki w kierunku zaprojektowania, syntezy i charakteryzacji grupy stabilnych materiałów MOF o takiej samej topologii **ftw**. W tym celu zaprojektowaliśmy szereg łączników tetrakarboksylanowych o wzrastającym rozmiarze ramion, co przedstawiono na Rys. 18. Taki zbiór rzeczywistych materiałów posłużył do modelowych badań zakresu stosowalności metody BET dla sieci MOF o dużej porowatości, które zostały wykonane w ścisłej współpracy z dr. Gomez-Gualdron z zespołu prof. Snurra. Ze względu na bardzo złożony charakter syntetyczny projektu sprawowałem opiekę mentorską nad doktorantem T. Wang oraz

20 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.

21 K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8552.

osobiście przeprowadziłem syntezę łączników **Py-XP** i **Por-PTP** oraz syntezę i pełną charakterystykę strukturalną odpowiadających im materiałów MOF – **NU-1101** oraz **NU-1104**. W efekcie prowadzonych badań opracowaliśmy metody otrzymywania 4 nowych cyrkonowych sieci MOF oznaczonych symbolami od **NU-1101** do **NU-1104**. Na podstawie badań rentgenostrukturalnych dla monokryształów jak również dla próbek proszkowych, przedstawionych na Rys. 19a, potwierdziliśmy otrzymanie jednorodnych próbek materiałów. Optymalizacja parametrów syntetycznych pozwoliła mi na uzyskanie makroskopowych próbek, które mogły posłużyć do badań sorpcji diazotu. Porównanie wyników badań sorpcyjnych z teoretycznie wysymulowanymi izotermami sorpcji N₂ potwierdziło praktycznie ilościową aktywację (desolvatację) otrzymanych materiałów **NU-110x** (x = 1-4), co jest przedstawione na Rys. 19b. Należy podkreślić, że po raz pierwszy otrzymana została seria materiałów o tej samej topologii i stopniowo zwiększającym się rozmiarze porów. Pozwoliło to na weryfikację zastosowania metody BET do wyznaczania powierzchni materiałów MOF o dużej powierzchni.

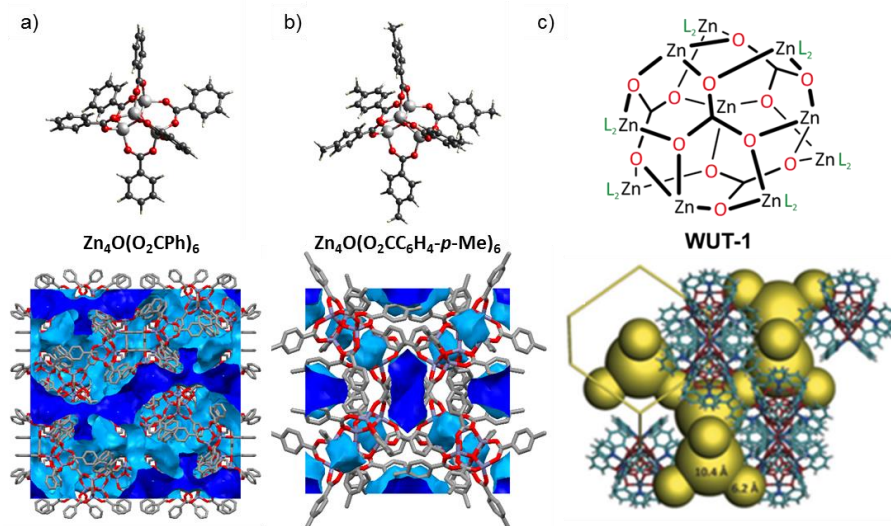


Rys. 19 Charakterystyka strukturalna **NU-110x**: a) wysymulowane i eksperymentalne dyfraktogramy proszkowe, b) wysymulowane (linie ciągłe) i eksperymentalne (punkty) izotermy adsorpcji N₂ (T = 77 K); c) porównanie udziału zaadsorbowanych cząsteczek N₂ w monowarstwie do całkowitej liczby zaadsorbowanych cząsteczek na podstawie symulacji izoterm adsorpcji.

Na podstawie porównania wartości eksperymentalnych z teoretycznymi stwierdziliśmy, że model BET zastosowany do izoterm eksperymentalnych dobrze koreluje z danymi teoretycznymi dla materiałów, które zawierają głównie mikropory (małe, średnie i duże jak np. **NU-1101**, **NU-1102**). Występowanie złożonej porowatości w materiałach MOF – połączenia mikroporów i mezoporów (na przykładzie **NU-1103** i **NU-1104**) prowadzi do zawyżonych wartości powierzchni właściwej przy zastosowaniu metody BET do danych eksperymentalnych sorpcji azotu. W takich przypadkach metoda ta może być stosowana jedynie przy uwzględnieniu szeregu kryteriów walidacyjnych [22].

4. Cynkowe niekowalencyjne sieci mikroporowate do sorpcji i separacji węglowodorów C_6 (**H10**)

Obok klasycznych układów polimerów koordynacyjnych moje zainteresowania badawcze są skierowane na niekowalencyjne sieci porowate powstające w wyniku samoorganizacji molekularnych jednostek budulcowych. W ramach wcześniejszych prac prowadzonych w zespole prof. Lewińskiego zwróciłem uwagę na obserwowane w ciele stałym procesy samoorganizacji heterordzeniowych klastrów oksocynkowych.

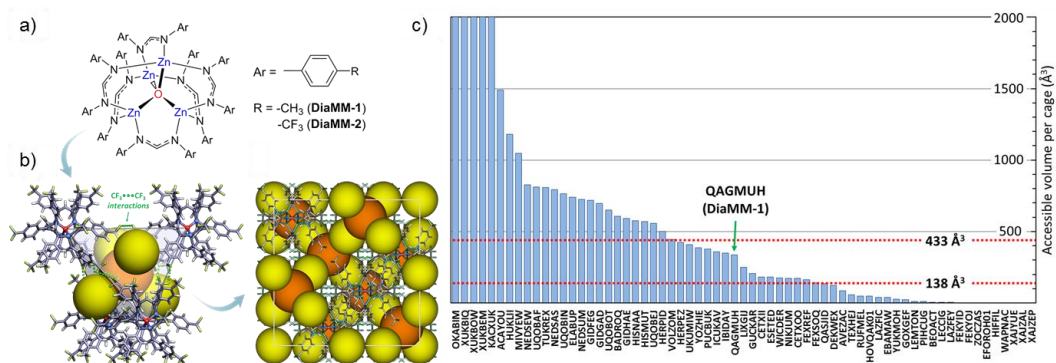


Rys. 20 a, b) Samoorganizacja klastrów oksocynkowych w niekowalencyjne sieci porowate, c) budowa diamentoidalnej niekowalencyjnej sieci porowatej **WUT-1**.

Szczegółowa analiza budowy krystalicznej otrzymanych związków pozwoliła stwierdzić, że materiały te w ciele stałym tworzą niekowalencyjne sieci mikroporowate [23]. Kolejnym niezwykle interesującym odkryciem było otrzymanie dekanuklearnego węglanu cynkowego $[Zn_{10}(\mu_6-CO_3)_4(L)_{12}]$ (L = anion hydroksychinolinowy) (**WUT-1** = *Warsaw University of Technology-1*), który jest wyjątkowym przykładem niekowalencyjnego materiału mikroporowatego o strukturze diamentoidalnej o bardzo dużej powierzchni właściwej BET ($1225 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i bardzo dobrych właściwościach sorpcyjnych gazów (N_2 , H_2 , CO_2 , CH_4) [24]. Powyższe badania samoorganizacji klastrów cynkowych w ciele stałym zachęciły mnie do bardziej systematycznych poszukiwań potencjalnych materiałów porowatych o zaprojektowanej strukturze krystalicznej. W pracy **H10** przedstawiłem racjonalne podejście do poszukiwania niekowalencyjnych sieci porowatych o zaprojektowanej topologii, które mogą posłużyć jako znakomite materiały do separacji węglowodorów zawierających 6 atomów węgla (izomery heksanu, cykloheksan, benzen). Swoje badania skupiłem na grupie materiałów o diamentoidalnej, analogicznej do materiału **WUT-1**, strukturze krystalicznej. Dobór kryteriów wielkości porów (objętość komory w zakresie $138\text{--}433 \text{ \AA}^3$) pozwolił na wyselekcjonowanie najlepszych kandydatów do takiego zadania (Rys. 21). Dzięki racjonalnemu podejściu projektowemu otrzymaliśmy dwie nowe izostrukturnalne niekowalencyjne sieci porowate **DiaMM-1** oraz **DiaMM-2**. Na uwagę zasługuje fakt, że otrzymane materiały są bardzo stabilne termicznie (do $200 \text{ }^\circ\text{C}$), co jest niezwykle rzadko obserwowane dla sieci niekowalencyjnych. W dalszym etapie prac zbadałem właściwości sorpcyjne materiałów **DiaMM-1**

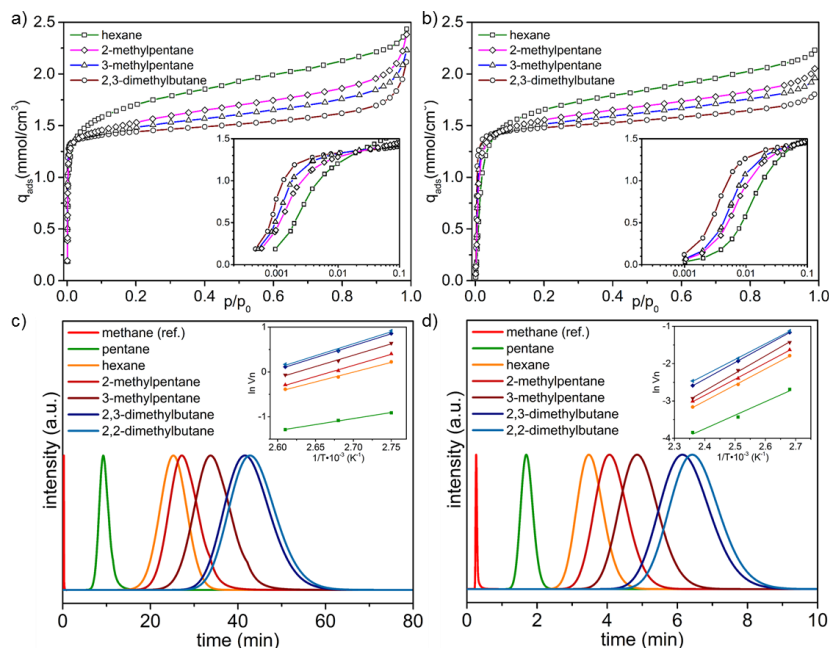
23 W. Bury, I. Justyniak, D. Prochowicz, A. Rola-Noworyta, J. Lewiński, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7410.

24 K. Sokołowski, W. Bury, I. Justyniak, D. Fairen-Jimenez, K. Sołtys, D. Prochowicz, S. Yang, M. Schröder, J. Lewiński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13414.



Rys. 21 a) Budowa klastrów **DiaMM-1** oraz **DiaMM-2**; b) sposób samoorganizacji klastrów w niekowalencyjną diamentoidalną sieć porowatą, 24 puste komory w komórce elementarnej zaznaczone są żółtymi i pomarańczowymi sferami; c) wykres przedstawiający wyniki poszukiwań w bazie CSD diamentoidalnych struktur niekowalencyjnych.

i **DiaMM-2** wobec małych cząsteczek (N_2 , izomery heksanu, cykloheksan i benzen). Na podstawie statycznych jak i dynamicznych badań sorpcyjnych zaobserwowałem preferencyjne oddziaływanie rozgałęzionych izomerów z porami materiałów **DiaMM**. Ponadto w przypadku **DiaMM-2** rozdział mieszaniny izomerów heksanu na kolumnie chromatograficznej zawierającej ten materiał był 8-krotnie szybszy niż w przypadku **DiaMM-1** (Rys. 22). Efekt ten jest wynikiem omnifobowego charakteru powierzchni porów w materiale **DiaMM-2**, spowodowanego obecnością grup $-CF_3$ w klasterze. Podobny efekt zaobserwowałem w przypadku sorpcji i separacji mieszaniny cykloheksanu i benzenu, gdzie oddziaływanie cykloheksanu ze strukturą porowatą było znacznie większe niż w przypadku benzenu. Badania rozdziału chromatograficznego prowadzone były w ścisłej współpracy z prof. J. Navarro z Uniwersytetu w Granadzie, który jest światowym ekspertem w badaniach separacji małych cząsteczek. Praca **H10** daje nowe spojrzenie na projektowania nowych sieci porowatych do zastosowań w sorpcji i separacji małych cząsteczek.



Rys. 22 Statyczne i dynamiczne badania sorpcji izomerów alkanów. Izoterm adsorpcji alkanów C₆ dla materiału: a) **DiaMM-1**, b) **DiaMM-2**; rozdział chromatograficzny mieszanin izomerów alkanów C₅-C₆ na złożu: c) **DiaMM-1**, d) **DiaMM-2**. Wstawki na wykresach zawierają zależności van't Hoffa.

4.3.3 Podsumowanie:

Do najważniejszych sukcesów i wniosków uzyskanych w toku prac badawczych stanowiących ten cykl publikacyjny zaliczam:

1. Nowatorskie zastosowanie metody wymiany łączników SALE do przekształcenia materiałów porowatych typu *pillared paddlewheel* w nowe pochodne o strukturze nieinterpenetrującej;
2. Określenie oraz zbadanie czynników determinujących przebieg reakcji wymiany łączników bispirydynowych w sieciach typu *pillared paddlewheel*, wykazanie roli zasadowości łącznika na przebieg wymiany w kryształach sieci MOF;
3. Pionierskie badania polegające na wprowadzeniu dłuższych łączników do struktury MOF z wykorzystaniem metody SALE na drodze **kryształ-w-kryształ**, przeprowadzenie **po raz pierwszy** eksperymentów z mieszaninami łączników i określenie preferowanego kierunku wymiany;
4. Wykorzystanie wymiany metalu w węźle sieci MOF typu *pillared paddlewheel* i wykazanie wpływu na podwyższenie stabilności uzyskanej sieci;
5. Zaprojektowanie i synteza **nowego** materiału mikro-mezo-porowatego **NU-1000** – niezwykle dogodnej platformy do funkcjonalizacji metodami chemisorpcyjnymi z fazy ciekłej jak również z fazy gazowej (ALD);
6. Zbadanie nowej metody funkcjonalizacji sieci cyrkonowych SALI na drodze chemisorpcji małych cząsteczek organicznych (kwasów karboksylowych) z wykorzystaniem materiału **NU-1000** jako platformy do modyfikacji;
7. Zbadanie materiału **NU-1000** jako potencjalnego nośnika wybranych leków, zawierających grupy karboksylowe w cząsteczce;
8. Zaprojektowanie, synteza i charakteryzacja grupy **nowych** cyrkonowych materiałów mikro-mezo-porowatych **NU-110x** ($x = 0-4$) o topologii sieci **ftw**, które charakteryzują się porowatością a dodatkowo są bardzo stabilne termicznie oraz odporne na działanie powietrza oraz wody. Materiał **NU-1103** charakteryzuje się największą powierzchnią właściwą wśród cyrkonowych sieci MOF;
9. Zaprojektowanie **nowych niekowalencyjnych materiałów porowatych** o diamentoidalnej sieci **DiaMM-1** i **DiaMM-2** z wykorzystaniem oryginalnego podejścia w oparciu o krystalograficzną bazę danych oraz opracowanie dogodnej i wydajnej syntezy tych materiałów;
10. Wykorzystanie materiałów **DiaMM-1** i **DiaMM-2** do bardzo wydajnego rozdziału mieszanin izomerów heksanu oraz mieszanin cykloheksan/benzen oraz wykazanie wpływu podstawników w klastrze na szybkość separacji składników w badanych mieszaninach.

4.3.4 Wpływ na rozwój dziedziny

Prace zaprezentowane w cyklu były cytowane ponad 1000 razy. Na szczególne wyróżnienie zasługują następujące fakty:

- praca oryginalna **H4** pt.: "Vapor-Phase Metalation by Atomic Layer Deposition in a Metal-Organic Framework" uzyskała ponad 320 niezależnych cytowań i osiągnęła status *Highly Cited Paper* wg bazy Web of Science
- praca oryginalna **H8** pt.: "Ultrahigh Surface Area Zirconium MOFs and Insights into the Applicability of the BET Theory" uzyskała ponad 140 niezależnych cytowań i osiągnęła status *Highly Cited Paper* wg bazy Web of Science
- praca przeglądowa **H9** pt.: "Beyond post-synthesis modification: evolution of metal-organic frameworks via building block replacement" uzyskała ponad 320 niezależnych cytowań i osiągnęła status *Highly Cited Paper* wg bazy Web of Science

4.3.5 Plany badawcze

Obecnie prowadzę badania nad projektowaniem i syntezą nowych nieorganiczno-organicznych sieci porowatych do zastosowań w sorpcji, separacji czy katalizie w ramach projektu badawczego NCN Sonata Bis pt. „Rozwijanie nowych strategii syntezy nieorganiczno-organicznych materiałów porowatych”. Tematyka sieci MOF w Polsce jest nadal obszarem eksplorowanym w niewielkim stopniu. W swoich planach badawczych chciałbym rozwinąć ten obszar, poszukując nowych układów porowatych czy kompozytowych. Swoje zainteresowania chciałbym skierować nie tylko w stronę polimerów koordynacyjnych ale również porowatych polimerów organicznych POP (ang. Porous Organic Polymers) czy porowatych sieci kowalencyjnych COF (ang. Covalent Organic Frameworks) czy niekowalencyjnych sieci porowatych NPM (ang. Noncolvalent Porous Materials). Ostatnia dekada pokazuje jak dynamiczny rozwój przeżywają te grupy materiałów. Podejście takie wymaga promocji takiej tematyki badawczej w naszym kraju aby można było na tym polu konkurować z liczącymi się ośrodkami zagranicznymi. Rozbudowa infrastruktury badawczej jest istotnym elementem poszerzania tej tematyki w związku z czym będę podejmował działania w kierunku pozyskiwania środków na rozbudowę możliwości badawczych moich i moich współpracowników.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych, dydaktycznych, nawiązanej współpracy naukowej oraz działań w zakresie popularyzacji nauki

Jestem współautorem 30 publikacji, nieuwzględnionych w cyklu, po obronie doktoratu (2008):

1. Z. Florjańczyk, **W. Bury**, E. Zygadło-Monikowska, I. Justyniak, R. Balawender, J. Lewiński "Structure Investigations of Dichloroaluminum Benzoates: An Unprecedented Example of a Monomeric Aluminum Complex with a Chelating Carboxylate Ligand" *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 10892-10894.
2. **W. Bury**, E. Krajewska, M. Dutkiewicz, K. Sokołowski, I. Justyniak, Z. Kaszukur, K. J. Kurzydłowski, T. Płociński, J. Lewiński "tert-Butylzinc Hydroxide as Efficient Predesigned Precursor of ZnO Nanoparticles" *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5467-5469.
3. **W. Bury**, E. Chwojnowska, I. Justyniak, J. Lewiński, A. Affek, E. Zygadło-Monikowska, J. Bąk, Z. Florjańczyk "Investigations on the Interaction of Dichloroaluminum Carboxylates with Lewis Bases and Water: an Efficient Road toward Oxo- and Hydroxoaluminum Carboxylate Complexes" *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 737-745.

4. **W. Bury**,* I. Justyniak, D. Prochowicz, Z. Wróbel, J. Lewiński "Oxozinc Carboxylates: A Pre-designed Platform for Modelling Prototypical Zn-MOFs' Reactivity Toward Water and Donor Solvents" *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7362-7364.
5. **W. Bury**, I. Justyniak, D. Prochowicz, A. Rola-Noworyta, J. Lewiński "Oxozinc Carboxylate Complexes: A New Synthetic Approach and the Carboxylate Ligand Effect on the Non-Covalent Interactions-Driven Self-Assembly" *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7410-7414.
6. O. Karagiari, **W. Bury**, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, O. K. Farha, J. T. Hupp "Synthesis and characterization of isostructural cadmium zeolitic imidazolate frameworks via solvent-assisted linker exchange" *Chem. Sci.* **2012**, 3, 3256-3260.
7. O. Karagiari, M. Lalonde, **W. Bury**, A. A. Sarjeant, O. K. Farha, J. T. Hupp "Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers" *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18790-18796.
8. M. B. Lalonde,† **W. Bury**,† O. Karagiari, Z. J. Brown, J. T. Hupp, O. K. Farha "Transmetalation: Routes to Metal Exchange within Metal-organic Frameworks" *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 5453-5468.
9. K. Sokołowski, **W. Bury**, I. Justyniak, A. M. Cieślak, M. Wolska, K. Sołtys, I. Dziecielewska, J. Lewiński "Activation of CO₂ by *t*BuZnOH Species: Efficient Routes to Novel Nanomaterials Based on Zinc Carbonates" *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5271-5273.
10. K. Sokołowski, **W. Bury**, D. Fairén-Jiménez, I. Justyniak, K. Sołtys, D. Prochowicz, S. Yang, M. Schröder, J. Lewiński "Permanent Porosity Derived from the Self-assembly of Highly Luminescent Molecular Zinc Carbonate Nanoclusters" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13414-13418.
11. C. W. Kung, T. C. Wang, J. E. Mondloch, D. Fairén-Jiménez, D. M. Gardner, **W. Bury**, J. M. Klingsporn, J. C. Barnes, R. Van Duyne, J. F. Stoddart, M. R. Wasielewski, O. K. Farha, J. T. Hupp "Metal-Organic Framework Thin Films Composed of Free-Standing Acicular Nanorods Exhibiting Reversible Electrochromism" *Chem. Mater.* **2013**, 25, 5012-5017.
12. P. Deria, J. E. Mondloch, E. Tylianakis, P. Ghosh, **W. Bury**, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha "Perfluoroalkane Functionalization of NU-1000 via Solvent-Assisted Ligand Incorporation: Synthesis and CO₂ Adsorption Studies" *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16801-16804.
13. Y. G. Chung, J. Camp, M. Haranczyk, B. J. Sikora, **W. Bury**, V. Krungleviciute, T. Yildirim, O. K. Farha, D. S. Sholl, R. Q. Snurr "Computation-Ready, Experimental Metal - Organic Frameworks: A Tool To Enable High-Throughput Screening of Nanoporous Crystals" *Chem. Mater.* **2014**, 26, 6185-6192.
14. I. Justyniak, **W. Bury**, D. Prochowicz, K. Wójcik, J. Zachara, J. Lewiński "Toward Coordination Polymers Based on Fine-Tunable Group 13 Organometallic Phthalates" *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7270-7275.
15. I. Hod, **W. Bury**, D. M. Karlin, P. Deria, C.-W. Kung, M. J. Katz, M. So, B. Klahr, D. Jin, Y.-W. Chung, T. W. Odom, O. K. Farha, J. T. Hupp "Directed Growth of Electroactive Metal-Organic Framework Thin Films Using Electrophoretic Deposition" *Adv. Mater.* **2014**, 26, 6295-6300.
16. O. Karagiari,† **W. Bury**,† J. E. Mondloch, J. T. Hupp, O. K. Farha "Solvent-Assisted Linker Exchange: An Alternative to the De Novo Synthesis of Unattainable Metal-Organic Frameworks" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4530-4540.
17. J. E. Mondloch, M. J. Katz, W. C. Isley III, P. Ghosh, P. Liao, **W. Bury**, G. W. Wagner, M. G. Hall, J. B. DeCoste, G. W. Peterson, R. Q. Snurr, C. J. Cramer, J. T. Hupp, O. K. Farha "Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks" *Nat. Mater.* **2015**, 14, 512-516.

18. M. Kubisiak, K. Zelga, **W. Bury**, I. Justyniak, K. Budny-Godlewski, Z. Ochal, J. Lewiński "Development of zinc alkyl/air systems as radical initiators for organic reactions" *Chem. Sci.* **2015**, 6, 3102-3108.
19. K. Sokołowski, I. Justyniak, **W. Bury**, J. Grzonka, Z. Kaszkur, Ł. Mąkowski, M. Dutkiewicz, A. Lewalska, E. Krajewska, D. Kubicki, K. Wójcik, K. J. Kurzydłowski, J. Lewiński "tert-Butyl(tert-Butoxy)zinc Hydroxides: Hybrid Models for Single-Source Precursors of ZnO Nanocrystals" *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 5488-5495.
20. K. Sokołowski, **W. Bury**, A. Tulewicz, A. M. Cieślak, I. Justyniak, D. Kubicki, E. Krajewska, A. Milet, R. Moszyński, J. Lewiński "Experimental and Computational Insights into Carbon Dioxide Fixation by RZnOH Species" *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 5496-5503.
21. P. Deria, **W. Bury**, I. Hod, C. W. Kung, O. Karagiari, J. T. Hupp, O. K. Farha "MOF Functionalization via Solvent-Assisted Ligand Incorporation: Phosphonates vs Carboxylates" *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 2185-2192.
22. P. Deria, D. A. Gomez-Gualdrón, **W. Bury**, H. T. Schaef, T. C. Wang, P. K. Thallapally, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha "Ultraporous, water stable, and breathing zirconium-based metal-organic frameworks with ftw topology" *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13183-13190.
23. I. Hod, **W. Bury**, D. M. Gardner, P. Deria, V. Roznyatovskiy, M. R. Wasielewski, O. K. Farha, J. T. Hupp "Bias-Switchable Permselectivity and Redox Catalytic Activity of a Ferrocene-Functionalized, Thin-Film Metal-Organic Framework Compound" *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 586-591.
24. I. Hod, P. Deria, **W. Bury**, J. E. Mondloch, C.-W. Kung, M. So, M. D. Sampson, A. W. Peters, C. P. Kubiak, O. K. Farha, J. T. Hupp "A porous proton-relaying metal-organic framework material that accelerates electrochemical hydrogen evolution" *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8304/1-8304/9.
25. C. W. Kung, J. E. Mondloch, T. C. Wang, **W. Bury**, W. Hoffeditz, B. Klahr, R. C. Klet, M. J. Pellin, O. K. Farha, J. T. Hupp "Metal-organic framework thin films as platforms for atomic layer deposition of cobalt ions to enable electrocatalytic water oxidation" *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 28223-28230.
26. K. Gontarczyk, **W. Bury**, J. Serwatowski, P. Wieciński, K. Woźniak, K. Durka, S. Luliński "Hybrid triazine-boron two-dimensional covalent organic frameworks : synthesis, characterization, and DFT approach to layer interaction energies" *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 31129-31141.
27. I. Justyniak, D. Prochowicz, A. Tulewicz, **W. Bury**, P. Goś, J. Lewiński "Structure investigations of group 13 organometallic carboxylates" *Dalton Trans.* **2017**, 46, 669-677.
28. A. Kornowicz, M. Terlecki, D. Prochowicz, C. Pichon, I. Justyniak, **W. Bury**, Z. Wróbel, J.-P. Sutter, J. Lewiński "Synthesis, structure, and magnetic properties of a mononuclear chiral (acetato)bis(aminoalkoxido)manganese(III) complex" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 10, 1392-1395.
29. M. Janeta, **W. Bury**,* S. Szafert "Porous silsesquioxane-imine frameworks as highly efficient adsorbents for cooperative iodine capture" *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 19964-19973.
30. K. N. Jarzemska, M. Hapka, R. Kamiński, **W. Bury**, S. E. Kutniewska, D. Szarejko and M. M. Szcześniak, "On the Nature of Luminescence Thermochromism of Multinuclear Copper(I) Benzoate Complexes in the Crystalline State" *Crystals*, **2019**, 9, 36-58.

Studia magisterskie rozpocząłem w roku 1999 na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w Warszawie. Studia ukończyłem z wyróżnieniem w 2004 roku. W okresie studiów byłem współzałożycielem, jednym z pierwszych członków i prezesem ChKN „Flogiston”. W 2004 roku rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w zespole prof. Janusza Lewińskiego. Na realizację zadań badawczych w ramach doktoratu otrzymałem w 2007 roku grant promotorski. Okres doktoratu zakończyłem publiczną obroną w listopadzie 2008 roku z dorobkiem naukowym obejmującym 6 prac w czasopismach z listy filadelfijskiej (w tym 2 prace w *Angewandte Chemie* i 1 praca w *Journal of the American Chemical Society*). Mój dorobek naukowy uzyskany w trakcie doktoratu, został wysoko oceniony przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej, która przyznała mi **Stypendium Krajowe dla Młodych Uczonych** w ramach programu **START** na rok 2008. W 2009 r. moja rozprawa doktorska została nagrodzona przez **Prezesa Rady Ministrów**. Z dniem 1 stycznia 2009 roku zostałem zatrudniony na etacie adiunkta w Zakładzie Katalizy Homogennej i Chemii Metalooorganicznej Politechniki Warszawskiej. Moja dalsza aktywność naukowa związana była z badaniami reaktywności związków metalooorganicznych cynku i glinu z wodą oraz CO₂. W tym czasie zaangażowany byłem w pracę z magistrantami i doktorantami w zespole prof. J. Lewińskiego oraz prof. Z. Florjańczyka a wyniki tych badań zostały opublikowane w szeregu prac naukowych. Osiągnięcia te zostały wyróżnione **zespołową Nagrodą Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego**. Prowadzone przeze mnie prace, po uzyskaniu stopnia doktora, dotyczyły również różnorodnych zagadnień dotyczących porowatości w cieple stałym. W latach 2009-2011 byłem kierownikiem projektu badawczego własnego MNiSW - grant NN204 142237, pt: „Projektowanie, otrzymywanie, charakterystyka strukturalna oraz badanie zdolności sorpcyjnych gazów oryginalnych nieorganiczno-organicznych materiałów mikroporowatych”.

W czerwcu 2011 roku rozpocząłem staż podoktorski w **zespole prof. Josepha Huppa na Uniwersytecie Northwestern** w Stanach Zjednoczonych, na który pozyskałem indywidualne finansowanie w ramach prestiżowych **programów „Kolumb” (FNP)** oraz **„Mobilność Plus” (MNiSW)**. Finansowanie to pozwoliło mi na realizację indywidualnych projektów przygotowanych przeze mnie w konsultacji z prof. Huppem. Funkcjonowanie tak dużego zespołu naukowego jak Hupp Group możliwe jest dzięki odpowiedniej organizacji zespołu, który łączy doświadczenia doktorantów, postdoków czy profesorów wizytujących. Praca w tak złożonym organizmie naukowym wymaga umiejętności pracy w grupie oraz realizacji kilku zagadnień jednocześnie. Ponadto Hupp Group opiera się na filozofii pracy multidyscyplinarnej, w której w bardzo płynny sposób nawiązywane są współprace w ramach Uniwersytetu z innymi grupami badawczymi. Należy podkreślić, że Hupp Group aktywnie i ściśle współpracuje ze specjalistami od metod obliczeniowych (Snurr Group), zaawansowanej syntezy organicznej (Stoddart Group) czy katalizy (Nguyen Group, Stair Group). W efekcie wytworzyła się unikalna atmosfera współpracy naukowej nad najbardziej aktualnymi zagadnieniami nanotechnologii i chemii materiałów, które mogą być z powodzeniem realizowane. Funkcjonowanie w tym systemie naukowym było dla mnie ogromnym doświadczeniem zawodowym. Pracując w zespole prof. Huppa miałem możliwość współpracy z doktorantami oraz postdokami, co zaowocowało licznymi wspólnymi publikacjami. W grupie prof. Huppa pełniłem funkcję mentora w przypadku dwojga młodych doktorantów (dr Olga Karagiarioti oraz dr Timothy Wang) oraz aktywnie współpracowałem ze stażystami postdokami: prof. Pravasem Derią, prof. Josephem Mondlochem, prof. Diego Gomez-Gualdronem, prof. Davidem Fairen-Jimenezem czy dr. Oleksym Gutovem, którzy obecnie zajmują stanowiska profesorskie w różnych uniwersytetach na świecie. O moim istotnym wkładzie w funkcjonowanie Hupp Group świadczy

współautorstwo w **22** pracach (**19** prac oryginalnych oraz **3** prace przeglądowe), wśród których **8** wybrałem do cyklu habilitacyjnego jako wiodący autor tych badań.

W uznaniu osiągnięć naukowych w 2014 r. zostałem **laureatem stypendium MNiSW dla wybitnych młodych naukowców**. Po powrocie ze stażu podoktorskiego w czerwcu 2014 r. powróciłem na stanowisko adiunkta na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W 2015 r. rozpocząłem realizację projektu NCN Sonata Bis pt. „Rozwijanie nowych strategii syntezy nieorganiczno-organicznych materiałów porowatych”. W 2015 r. zostałem **laureatem Nagrody im. Wojciecha Świątosławskiego Warszawskiego Oddziału PTChem**. Od 1 stycznia 2016 podjąłem pracę na stanowisku adiunkta na **Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego** w zespole prof. Anny Trzeciak. W tym czasie rozpocząłem współpracę z dr. M. Janetą z zespołu prof. S. Szaferta, która zaowocowała publikacją w *ACS Appl. Mater. Interfaces*. Oprócz współpracy w jednostce macierzystej aktywnie poszukuję naukowych kontaktów za granicą. W 2017 roku nawiązałem współpracę z prof. J. Navarro z Uniwersytetu w Granadzie, która zaowocowała w 2018 r. wspólną pracą w *J. Am. Chem. Soc.* Do innych przejawów mojej działalności naukowej należy udział w Panelu Ekspertów NCN (2 razy). Do tej pory byłem kierownikiem trzech projektów badawczych.

W czasie mojej pracy dydaktycznej zarówno na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej jak i na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego prowadziłem zajęcia dydaktyczne z obszaru chemii nieorganicznej, metaloorganicznej w języku polskim i angielskim, ze studentami I i II stopnia (seminaria, ćwiczenia laboratoryjne). Opracowałem również część ćwiczeń laboratoryjnych w ramach przedmiotu pt. „*Związki metali przejściowych w katalizie*” oraz „*Advanced inorganic chemistry*” dla studentów II stopnia. Przygotowałem i prowadziłem część wykładu w ramach przedmiotu „*Struktura i reaktywność związków kompleksowych metali*” dla studentów II stopnia (studia w języku polskim i angielskim). Do tej pory byłem opiekunem naukowym (promotorem) 6 prac inżynierskich (lub licencjackich) i 9 prac magisterskich.

Wojciech Bury