



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Emilija Petrović Hađar

Studentica 1. godine Doktorskog sveučilišnog studija KEMIJA – smjer ANORGANSKA I
STRUKTURNA KEMIJA

Supramolekulska kemija metalo-organskih mreža

Kemijski seminar I

Seminar izrađen prema:

E. Miguel-Casañ et al, *Adv. Mater.* (2025) 2414509.

Zagreb, 2026.

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1. Supramolekulska kemija.....	2
2.2. Metal-organske mreže	4
2.3. Supramolekulska kemija MOF-ova	5
2.3.1. <i>Reaktivnost.....</i>	5
2.3.2. <i>Adsorpcija i separacija plinova</i>	8
2.3.3. <i>Kristalne spužve</i>	9
2.3.4. <i>Fleksibilnost i dinamika.....</i>	10
§ 3. ZAKLJUČAK	XIII
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XIV

§ 1. UVOD

Metalo-organske mreže (engl. *Metal-Organic Framework*, MOF) predstavljaju porozne materijale građene od metala/metalnih klastera i polidentatnih organskih liganada.¹ Ovi materijali pokazuju iznimna svojstva, poput velike specifične površine, podesive poroznosti, toplinske stabilnosti i magnetskog ponašanja, što ih čini atraktivnima za širok raspon primjena.² Promjenom organskog liganda i/ili metalnog centra moguće je ugađanje svojstava i ciljani dizajn materijala pogodnih za određenu primjenu.³

MOF-ovi, kao modularni porozni materijali, izvrsne su matrice za adsorpciju različitih molekula, od malih molekula plinova do kompleksnih farmaceutika i pigmenata.⁴ Iz perspektive supramolekulske kemije, MOF i adsorbirana molekula su domaćin–gost sustav stabiliziran kompleksnom mrežom međumolekulskih interakcija.^{5,6} Najvažnije međumolekulske interakcije prepoznate u ovim sustavima su van der Waalsove interakcije,⁷ π - π interakcije,⁸ vodikove veze⁹ i interakcije σ -šupljine.¹⁰

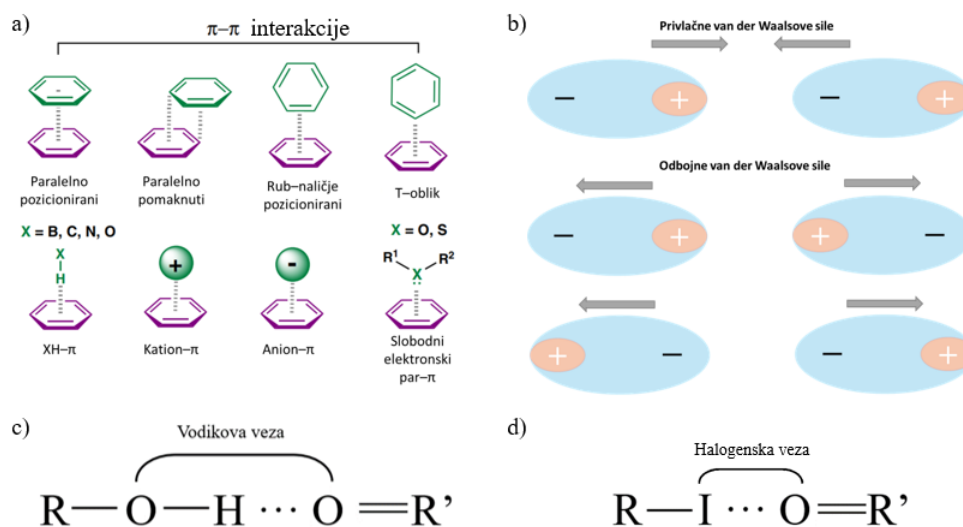
Reaktivnost domaćin–gost sustava može se analizirati iz dva komplementarna aspekta, reaktivnosti i afiniteta matrice, odnosno MOF-a; te reaktivnosti određene inkorporirane molekule. Takav pristup omogućuje ne samo fundamentalno razumijevanje supramolekulskih fenomena, već i racionalni dizajn funkcionalnih materijala s ciljanim svojstvima. Valja istaknuti funkcionalizaciju MOF-ova u svrhu separacije određenih plinova i korištenja kao kristalnih spužvi za veće organske molekule. Posebno intrigantno područje istraživanja predstavlja integracija MOF-ova s mehanički zakočenim supramolekulskim sustavima, poput rotaksana i katenana. Ovi sustavi otvaraju nove mogućnosti za razvoj naprednih supramolekulskih sustava s dinamičkim funkcijama.⁴

U ovom radu istražena je uloga supramolekulskih interakcija u domaćin–gost sustavima MOF-ova i inkorporiranih molekula. Poseban naglasak stavljen je na reaktivnost pojedinih komponenata, ali i na funkcionalizaciju MOF-ova, kao kristalnih spužvi, adsorbensa i separatora plinova, u ovakvim sustavima.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

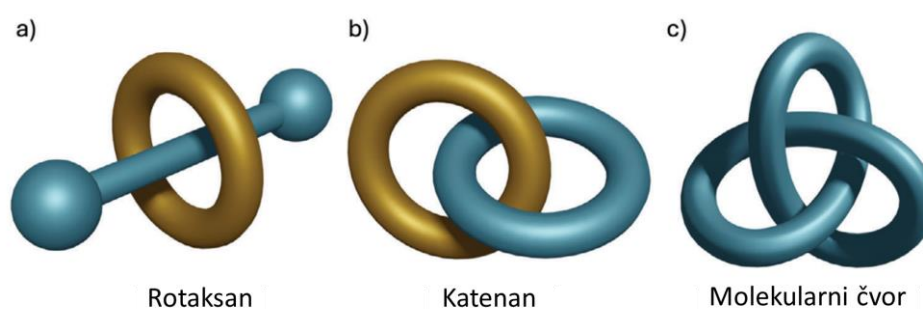
2.1. Supramolekulska kemija

Supramolekulska kemija, poznata i kao „kemija iznad molekula“, fokusirana je na molekularno prepoznavanje i udruživanje građevnih blokova putem nekovalentnih interakcija u molekulska udruženja, supramolekule i druge polimolekulske jedinice.^{5,6,11} Supramolekulsko prepoznavanje i udruživanje omogućava nastanak kompleksnijih sustava poput membrana, vezikula, micela, kompleksa, struktura u čvrstom stanju, domaćin–gost sustava i slično.⁶ Udruživanje pojedinih molekula u supramolekulske sustave ovisi o privlačnim i odbojnim interakcijama koje nastaju među njima. Međumolekulske interakcije su u pravilu dugog dometa i slabije od kovalentnih veza. Nastaju između molekula ili između pojedinih dijelova iste molekule, a uvjetovane su komplementarnošću i molekulskim prepoznavanjem.¹² Međumolekulske interakcije su elektrostatske prirode, odnosno temelje se na razlici raspodjele naboja, a na njihova svojstva, poput jačine i usmjerenosti, utječu brojni drugi faktori, stoga valja istaknuti četiri najznačajnije vrste (slika 1). Van der Waalsove interakcije su slabe privlačne ili odbijajuće sile, u pravilu neusmjerene, između dviju molekula ili dviju funkcionalnih skupina iste molekule.⁷ Interakcije koje uključuju π sustave su aromatske donor–akceptor interakcije, a obuhvaćaju π – π interakcije, XH– π (X = B, C, N, O), kation– π , anion– π i slobodni elektronski par– π interakcije.⁸ Vodikova veza je međumolekulska interakcija između elektronegativnog atoma i vodikovog atoma, kovalentno vezanog na drugi elektronegativni atom.¹³ Posebna vrsta nekovalentnih interakcija su interakcije σ –šupljine, nazvane prema grupi elemenata koji ju tvore, redom halogenska, halkogenska, pniktogenska i tetrelna veza. σ –šupljina predstavlja područje osiromašeno elektronima, dakle pozitivnog elektrostatskog potencijala koje nastaje na produžetku kovalentne veze uslijed anizotropne raspodjele elektronske gustoće.¹⁰



Slika 1. Vrste međumolekulskih interakcija: a) π - π interakcije, b) van der Waalove sile, c) vodikova veza, d) halogenska veza.

Supramolekulska kemija nije rezervirana za određenu skupinu molekula nego predstavlja interdisciplinarno područje koje obuhvaća koordinacijsku, organsku, fizikalnu kemiju, kemiju materijala, kemiju polimera, biološke znanosti, i druge. Omogućava stvaranje intrigantnih sustava poput mehanički zakočenih molekula (engl. *mechanically interlocked molecule* – MIM).¹⁴ MIM-ovi su sastavljeni od više molekularnih fragmenata koji su povezani kao posljedica svoje topologije. Kako bi se razdvojili potrebno je raskinuti kovalentnu strukturu barem jednog od učesnika. Najučestaliji primjeri MIM-ova su katenati, rotaksani i molekularni čvorovi (slika 2.).¹⁴ Iako ih neki autori svrstavaju u zasebnu kategoriju, ove molekule su bitan dio istraživanja supramolekulske kemije, pogotovo u kontekstu domaćin–gost sustava.^{15–17}



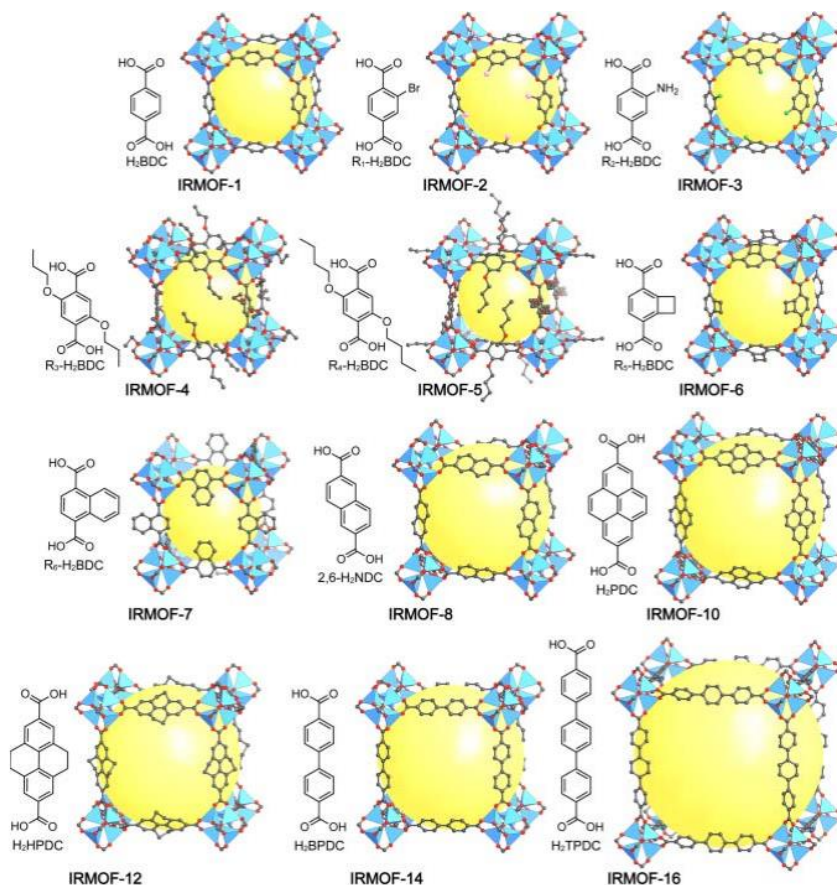
Slika 2. Shematski prikaz MIM-ova a) rotaksan, b) katenan, c) molekularni čvor; slika preuzeta iz rada⁴ i prilagođena.

S obzirom na raznovrsne mogućnosti koje supramolekulska kemija pruža, ona pronalazi svoju primjenu u templatnoj sintezi, molekularnim strojevima, molekularnim sensorima, adsorpciji plinova, nanoreaktorima, kemijskoj katalizi i transportu lijekova.^{5,6}

2.2. Metalo-organske mreže

MOF-ovi su klasa poroznih materijala, sastavljeni od metalnih čvorišta, odnosno sekundarnih građevnih jedinica (engl. *Secondary Building Unit*, SBU) i organskih spojnica (engl. *linker*).^{1,18,19} Metalni čvorovi mogu biti metalni ioni ili klasteri i predstavljaju točke spajanja polidentatnih organskih liganada u jedno-, dvo- ili trodimenzionalne strukture ponavljajućih istih građevnih jedinica.² Zahvaljujući različitoj koordinacijskoj geometriji i broju čvorišta, isti organski ligandi mogu rezultirati tvorbom mreža različite topologije i poroznosti.²⁰ Iako je poznato preko 20 000 različitih vrsta MOF-ova, taj broj zasigurno raste i otvara nove potencijale primjene.²¹

Osnovna svojstva MOF-ova su poroznost, veliki volumen pora, velika specifična površina, visoka termička stabilnost i fleksibilnost strukture.^{2,3} Poroznost je definirana kao omjer volumena pore i volumena uzorka. Prema veličini pora materijali se dijele na mikroporozne (promjer pore manji od 2 nm), mezoporozne (promjer pore između 2 i 50 nm) i makroporozne (promjer pore veći od 50 nm), pri čemu MOF-ovi najčešće pripadaju mikroporoznim i mezoporoznim materijalima.²⁰ Svojstva MOF-ova su podložna ugađanju i dizajnu jednostavnim odabirom metalnog centra i spojnica, stoga je moguće sintetizirati materijale određene veličine pora i funkcionalnosti. Podvrsta MOF-ova su izoretikularne metalo-organske mreže (engl. *Isoreticular Metal-Organic Framework*, IRMOF), strukture jednake topologije, ali različite organske spojnice. Serije navedenih struktura nastaju variranjem liganada koji stvaraju pore jednakog oblika, ali drukčijeg volumena, specifične površine i/ili funkcionalnosti (slika 3.).²⁰ Najveći izazov trenutno predstavlja skalabilna sinteza MOF-ova te njihova otpornost na atmosferske uvjete, poput vlage. Ipak, s obzirom na svoja svojstva, metalo-organske mreže imaju veliki potencijal za korištenje, ponajviše za adsorpciju plinova,²² separaciju²³ i katalizu.²⁴



Slika 3. Serija IRMOF-ova temeljenih na strukturi MOF-5, Zn–plava, O–crvena, C–siva; slika preuzeta iz rada²⁰ i prilagođena.

2.3. Supramolekulska kemija MOF-ova

U kontekstu supramolekulske kemije MOF-ovi najčešće sudjeluju u domaćin–gost sustavima u ulozi domaćina. Njihovo izraženo svojstvo poroznosti, kao i mogućnost ugađanja veličine, oblika i funkcionalnosti same strukture čini ih vrlo poželjnim adsorbentima i/ili molekularnim spužvama. S obzirom na visoku kompleksnost ovih sustava, metode istraživanja istih uglavnom uključuju kombinaciju eksperimentalnih metoda i računalnih simulacija.⁴

2.3.1. Reaktivnost

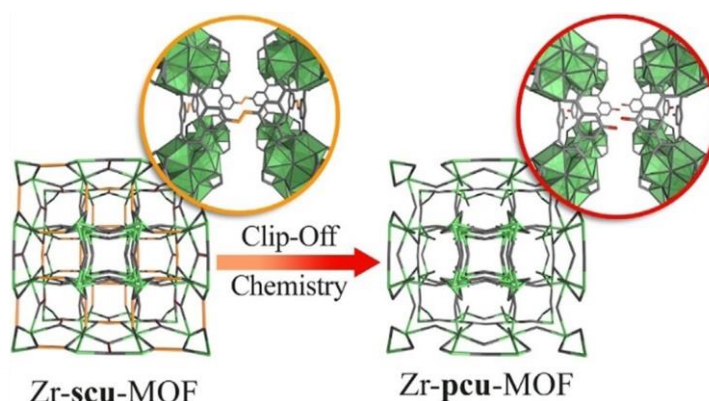
Reaktivnost MOF-ova u kontekstu supramolekulske kemije može se razmatrati na dva načina: reaktivnost samog MOF-a i reaktivnost molekula gosta u MOF-u. Pri tome se reakcije mogu događati na površini MOF-a, u porama ili na reaktivnim mjestima matrice. Supramolekulska kemija u ovom kontekstu fokusirana je na reakcije u porama i na reaktivnim mjestima, a zbog

svoje poroznosti, velike specifične površine, periodičnosti i drugih svojstava moguće je ugađati reaktivnost MOF-a kako bi se postigao određen stupanj kompatibilnosti s (ne)željenim gostom.²⁴ Ukoliko je cilj katalitičko djelovanje pri čemu se reakcija zbiva unutar samih pora, poželjno je odabrati/dizajnirati MOF čije pore i kanali omogućuju neometanu difuziju. S druge strane, ako se MOF koristi kao kristalna spužva koja treba „zarobiti“ molekule, difuzija nije poželjno svojstvo. Dakle, geometrija i veličina kanala i pora ključna su svojstva pri odabiru MOF-a za određenu primjenu. Također, nije zanemariva priroda pore i njena svojstva, poput hidrofobnosti koja može rezultirati selektivnošću reakcije.^{4,24} U istraživanju provedenom sa serijom MOF-ova kojima je metalni centar željezo(II), praćen je ishod reakcije oksidacije cikloheksana. Cikloheksan u prvom koraku oksidira do cikloheksanola te daljnjom oksidacijom do cikloheksanona. Hidrofobnost unutar pora MOF-a dovela je do pojačane adsorpcije reaktanata čime je povećana lokalna koncentracija cikloheksana oko katalitičkih centara, odnosno željeza(II). S druge strane, inhibiran je drugi korak oksidacije, do cikloheksanona čime je efektivno povećana selektivnost prema reakciji oksidacije do cikloheksanola, kao i nastajanje navedenog produkta.²⁵

Jedno od potencijalnih mjesta ključnih za reaktivnost su čvorišta MOF-ova, odnosno metalni centri. Reaktivnošću se posebno ističu koordinacijski nezasićeni metalni centri čija nezasićenost potječe od aktivacije (eliminiranje vezanih molekula otapala) ili defekata (nevezanje liganda ili drugog čvorišta). S obzirom na nedostatak koordinacijske veze ovakva čvorišta su siromašna elektronima i mogu se ponašati kao Lewisove kiseline. Navedeno povećava afinitet prema adsorpciji i katalizi.²⁶ Shodno tome, MOF je moguće aktivirati zagrijavanjem iznad temperature vrelišta otapala korištenih u sintezi ili namjernim unosom defekata u strukturu korištenjem organskih liganda koji imaju manji broj veznih mjesta kao sekundarne spojnice. Primjerice, MOF-u tipa HKUST-1 sastavljenog od dimernih bakrovih(II) čvorišta oblika propelera, povezanih benzen-1,3,5-trikarboksilatima, uvelike je povećana reaktivnost uvođenjem sekundarnog liganda piridin-3,5-dikarboksilata, koji ima manji broj veznih mjesta i uvodi defekt u strukturu. Dobiveni materijal ima veći broj katalitički aktivnih mjesta te, primjerice, pokazuje značajno veću katalitičku aktivnost za direktnu hidroksilaciju toluena.²⁷

U reaktivnosti MOF-ova važnu ulogu igraju i organske spojnice, kao i njihova kompatibilnost s molekulama gosta. Variranjem organskih liganda dolazi do promjene prirode pore, što potencijalno dovodi do optimizacije kompatibilnosti i afiniteta prema određenom

gostu. Također, mogući istraživački put je i post sintetska modifikacija, koja uključuje reakcije modifikacije liganda, poput halogeniranja,²⁸ i selektivnog cijepanja veza liganda. Selektivno cijepanje veza (engl. *Clip-off chemistry*)²⁹ predstavlja sintetski put prema novim topologijama poroznih materijala, koje nisu sintetizirane tradicionalnim metodama. Primjerice, Zr-scu-MOF, sastavljen od klastera $Zr_6O_4(OH)_4$ povezanih tetradentatnim ligandima 5-[2-(3,5-dikarboksifenil)etenil]benzen-1,3-dikarboksilata sadrži dvije mreže povezivanja, preko karboksilnih skupina i preko alkenских veza. Izlaganjem materijala ozonu dolazi do selektivnog cijepanja alkenске veze, pri čemu nastaju aldehidne i karboksilne funkcijske skupine što dovodi do nastanka nove trodimenzionalne mreže druge topologije, Zr-pcu-MOF (slika 4.). S obzirom na to da se reakcija događa na principu direktne transformacije iz jednog monokristala u drugi (engl. *Single-Crystal-to-Single-Crystal*, SCSC), očuvana je kristaliničnost što omogućuje praćenje nastanka produkta i njegovu karakterizaciju. Novonastali materijal ima veću elektronsku gustoću oko aldehidne i karboksilne skupine što povećava afinitet i selektivnost prema gostima koji su siromašni elektronima.²⁹



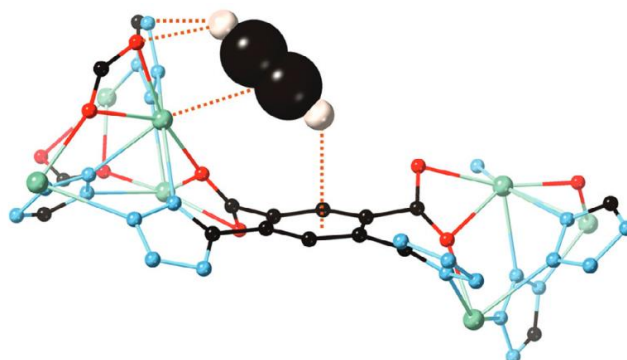
Slika 4. Selektivno cijepanje veze alkena pri čemu dolazi do promjene topologije iz Zr-scu-MOF u Zr-pcu-MOF; slika preuzeta iz rada²⁹ i prilagođena.

Do sada je bila naglašavana važnost reaktivnosti pojedinih sastavnica MOF-ova, no ne treba zanemariti reaktivnost samih molekula gosta. Molekula gosta može, primjerice, biti katalizator koji koristi MOF za stabilizaciju te ovakav sustav postaje funkcionalni materijal. Pri tome treba uzeti u obzir veličinu molekule katalizatora, molekule koja ulazi u kataliziranu reakciju i produkata. Omjer veličine pore i katalizatora mora biti optimalan, odnosno katalizator mora biti dovoljno malen da stane u poru, a opet ne premalen kako ne bi difundirao van nje. Također, mora biti dobro pozicioniran kako ne bi došlo do steričkih smetnji pri katalizi reakcije. Kao što je spomenuto, MOF može služiti za stabilizaciju katalizatora, odnosno onemogućavanje neželjenih reakcija. Jedan od primjera je Crabtree-jev katalizator

((1,5-ciklooktadien)(piridin)(tricikloheksilfosfin)-iridij(I) heksafluorofosfat) za hidrogenaciju alkena koji je u homogenoj fazi sklon deaktivaciji zbog stvaranja neaktivnih polimetalnih hibridnih klastera. Enkapsuliran u MOF-u tipa MIL-101 s kromovim metalnim centrima, ovaj katalizator pokazuje povećanu aktivnost i selektivnost prema hidrogenaciji olefinskih alkohola, kao i mogućnost recikliranja.³⁰

2.3.2. Adsorpcija i separacija plinova

S obzirom na ekološke zahtjeve otklanjanja plinova iz okoliša i potrebe za samoodrživim tehnologijama, uloženi su značajni naponi u dizajniranje MOF-ova pogodnih za enkapsulaciju plinova poput vodika, ugljikova dioksida, metana,²² kao i separaciju industrijski značajnih ugljikovodika.²³ Praćenje načela supramolekulske kemije omogućuje bolje razumijevanje sustava i njihovo prilagođavanje željenim primjenama. Primjerice, MOF čije su sastavnice kalcijev kation i 4,6-di(1*H*-tetrazol-5-il)izoftalna kiselina, sadrži heksagonske kanale povoljne za interakciju s acetilenom. Ovaj MOF pokazuje velik adsorpcijski kapacitet ($64,6 \text{ cm}^{-3} \text{ g}^{-1}$) i selektivnost prema acetilenu koji se mogu objasniti stvaranjem povoljnih nekovalentnih interakcija između acetilena i funkcijskih skupina liganda. Kanonska Monte Carlo simulacija (engl. *Grand Canonical Monte Carlo*, GCMC) pokazala je stvaranje vodikovih veza C–H \cdots N i C–H \cdots O između acetilena i funkcijskih skupina MOF-a s jedne strane acetilena, te interakciju s π -sustavom liganda s druge strane acetilena. Uz navedeno simulacija ukazuje na nastanak M \cdots π interakcije između kalcijeva kationa i acetilena (slika 5.). Zahvaljujući ostvarenim povoljnim interakcijama, ovaj MOF selektivno veže acetylen iz binarnih i ternarnih smjesa koje sadrže druge ugljikovodike i/ili ugljikov dioksid.³¹



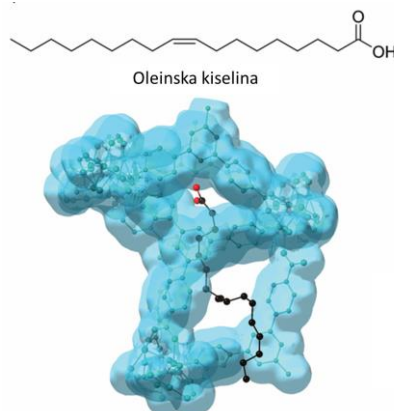
Slika 5. Nevalentne interakcije između domaćina – MOF i gosta – acetilen simulirane GCMC metodom, slika preuzeta iz rada³¹ i prilagođena.

S druge strane, nisu uvijek jake nekovalentne interakcije odgovorne za adsorpciju i selektivnost. MOF strukturnog tipa CALF-20, sastavljen od cinkovih(II) kationa te triazolatih i oksalatih spojnica, uspješno veže ugljikov dioksid u uvjetima relativne vlažnosti do 40%. Nedostatak specifičnih interakcija poput vodikovih veza omogućava mu izolaciju ugljikova dioksida i njegovu enkapsulaciju, bez da pritom adsorbira molekule vode. Unutar MOF-a molekule ugljikova dioksida smještene su u središte pore te su stabilizirane privlačnim disperznim silama. Eksperimenti, potkrijepljeni GCMC simulacijama, ukazuju na slabi afinitet prema vezanju pojedinačnih molekula vode. Jedna molekula vode služi kao nukleacijsko središte za stvaranje klastera pri višim koncentracijama, međutim pri relativnoj vlažnosti do 40% pore zadržavaju strukturu i otvorenost te se postiže brza adsorpcija ugljikova dioksida koja onemogućava vezanje vode. Ovo istraživanje je industrijski relevantno te odgovara realnim uvjetima što omogućuje primjenu ovakvog sustava.³²

2.3.3. Kristalne spužve

MOF-ovi igraju važnu ulogu kao kristalne spužve, odnosno domaćini većim i kompleksnijim molekulama poput farmaceutika,³³ pigmenta,³⁴ i „vječnih molekula“.³⁵ Ovakve sustave je potrebno pomno dizajnirati pri tome imajući na umu kompatibilnost domaćina i gosta te nastanka interakcija između njih. Posebnu pažnju potrebno je posvetiti neželjenim reakcijama kompetitivnog vezanja otapala te njihovom sprečavanju.⁴

Metoda kristalne spužve temelji se na adsorpciji ciljanih molekula u veće strukture, poput MOF-ova.³⁶ Prvi je put korištena 2013. godine za analizu molekula gosta (cikloheksanon i izopren) adsorbiranih u porama koordinacijskog polimera sastavljenog od cinkova(II) jodida i 1,3,5-triazina pomoću difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku (engl. *Single-Crystal X-ray Diffraction*, SCXRD).³⁷ Matrica domaćina, pomoću nekovalentnih interakcija, stabilizira molekulu gosta te omogućava određivanje kristalne strukture molekula koje teško kristaliziraju ili uopće ne kristaliziraju samostalno, poput tekućina, ulja i hlapljivih spojeva.³⁶ Primjerice, oleinska kiselina sadrži dugi fleksibilni ugljikovodični lanac te je pri normalnim uvjetima žućkasta uljasta tekućina. Za adsorpciju i određivanje njezine kristalne strukture korišten je BTB-MOF-24 sastavljen od željeza kao SBU, povezanog molekulama H₃BTB (1,3,5-tris(4-karboksifenil)benzen). Ovaj MOF sadrži uske kanale i pore promjera 3,4 i 6,0 Å koje omogućuju smanjenje nereda gosta i njegovo smještanje u asimetrične pore, pri čemu nastaje „sendvič“ ligand–gost–ligand sustav, stabiliziran π -interakcijama (slika 6).³⁸



Slika 6. Oleinska kiselina smještena unutar asimetričnih pora BTB-MOF-24, slika preuzeta iz rada³⁸ i prilagođena.

Jedna od ključnih funkcionalizacija MOF-ova kao kristalnih spužvi je enantioselektivna adsorpcija korištenjem kiralnih MOF-ova za separaciju enantiomera. Navedeno omogućuje korištenje kiralnosti matrice kao referentnog podatka za određivanje apsolutne konfiguracije kompleksnih molekula te olakšava ovu često zahtjevnu i iscrpljujuću proceduru. Između molekula gosta i domaćina nastaje specifična mreža interakcija koje dovode do selektivne izolacije pojedinog enantiomera. Primjerice, MOF-520 može adsorbirati molekule razne kompleksnosti, od primarnih alkohola do biljnih hormona, pri čemu valja napomenuti da biljni hormoni mogu imati velik broj stereocentara. U ovom kontekstu zanimljiva je izolacija i strukturno određivanje specifičnog enantiomera jasmonske kiseline, koja sadrži osam stereocentara, iz racemične smjese.³⁹ U svrhu boljeg razumijevanja funkcioniranja ovog principa, kao i interakcija koje ostvaruju gost i domaćin provedena su istraživanja koristeći SCXRD analizu i Hirshfeldove plohe. Rezultati pokazuju da stabilizacija gosta i njegovo smještanje unutar pore ne ovisi samo o jakim interakcijama poput vodikovih veza, već o cijelom kompleksnom sustavu dalekosežnih slabijih interakcija.⁴⁰

2.3.4. *Fleksibilnost i dinamika*

Do sada su MOF-ovi, neovisno o svojoj reaktivnosti, bili opisivani kao statične višedimenzionalne mreže određene veličine i oblika pora. Međutim, postoje MOF-ovi koji pokazuju fleksibilnost i dinamičko ponašanje, slično „disanju“ pri kojem dolazi do promjene dimenzija pore.⁴¹ U svrhu proučavanja i potencijalnog iskorištavanja dinamičkih svojstava MOF-ova te kao vrhunac kombinacije kemije poroznih materijala i supramolekulske kemije,

pojavio se interes prema uklapanju mehanički zakočenih molekula, rotaksana i katenata u strukture MOF-ova.

Klasa spojeva u kojima su rotaksani uklopljeni u strukturu naziva se metalo-organsko rotaksanske mreže (engl. *Metal-Organic Rotaxane Framework*, MORF). Iako rotaksani utječu na svojstva poput rigidnosti MOF-a, ove strukture u pravilu zadržavaju kristaliničnost te ih je moguće pratiti i karakterizirati difrakcijskim metodama. Jedna od strategija sinteze ovih materijala je pozicioniranje rotaksana okomito na ligande MOF-a. Tako je, primjerice, konstruiran MOF tipa NOTT-101 u kojem lanac molekule gosta prodire iz pore i ima sposobnost vezanja krunastih etera pomoću kojih se formira rotaksan.⁴² Na taj način rotaksan ne samo da ispunjava unutrašnjost pora, već i otvara mogućnosti kontrole dinamike unutar MOF-a kroz interakcije makrocikličkih struktura i osi. Ovakvi sustavi pokazuju da mehaničke veze unutar MORF-ova nisu samo strukturna zanimljivost, već i alat za fino podešavanje fleksibilnosti, dinamike i funkcionalnosti MOF-ova.

Provedena su istraživanja uklapanja katenata u strukture MOF-ova, međutim puno su rjeđa jer su svojom veličinom katenati sterički zahtjevniji za uklapanje, a njihova fleksibilnost često onemogućuje kristalizaciju te ih je stoga teže okarakterizirati i proučavati. Prva 3D struktura katenata uklopljenog u MOF objavljena je 2010. godine, no došlo je do nepredviđenih interakcija gosta i metalnih centara što je rezultiralo smanjenom poroznošću materijala.⁴³ Navedeno je spriječeno zamjenom acetilenskih skupina s manje reaktivnim i voluminoznijim fenilenskim skupinama te su tako stvoreni MOF-1050 i MOF-1051.⁴⁴ Na temelju tih istraživanja uveden je pojam robusne dinamike koji se odnosi na kretanje jedne od komponenata bez da to na bilo koji način utječe na svojstva drugih povezanih komponenata. S druge strane, velik interes privlače atraktivne strukture u kojima su svi organski ligandi zapravo dijelovi katenata, kao i materijali zvani katenatni MOF-ovi u kojima su topološki mali prstenovi kao karike povezani s drugim malim prstenima iste strukture.⁴⁵⁻⁴⁷

Ovi suvremeni atraktivni materijali zahtijevaju još brojna istraživanja kako bi se pravilno okarakterizirala njihova svojstva i testirao potencijal za primjene. Najveća prepreka je činjenica da uobičajeno korištene metode analize, poput SCXRD koja je odlična za karakterizaciju strukture, nisu pogodne za praćenje dinamičnih sustava (i zbog malih kristalita MOF-ova te nereda u porama često teško ostvarive u ovim materijalima). MIM-ovi unutar strukture MOF-a mogu ostvariti translacijsko i rotacijsko gibanje, kao i promjenu elektronskog stanja uslijed djelovanja određenog stimulansa. Iako zasada postoji relativno malen broj

ovakvih struktura te su njihova sinteza i analiza vrlo zahtjevne, ovi materijali predstavljaju izniman spoj dviju perspektivnih grana kemije i veliki potencijal, kako za akademska, tako i za primijenjena istraživanja.

§ 3. ZAKLJUČAK

Ovaj rad pruža uvid u značaj supramolekulskih koncepata u području retikularne kemije. Promatranje MOF-ova i inkorporiranih molekula kao domaćin–gost sustava omogućuje razumijevanje fundamentalnih pojava i ponašanja ovih sustava. U fokusu supramolekulske kemije su međumolekulske interakcije. Iako se među najvažnije i najviše istražene ubrajaju vodikove veze, ne treba zanemariti važnost slabijih međumolekulskih interakcija. Neovisno o tome radi li se o adsorpciji plinova, katalitičkim procesima unutar pora, primjeni kristalnih spužvi ili integraciji MIM-ova, razumijevanje interakcija unutar ovih sustava neophodno je za daljnji razvoj i primjenu. Unatoč velikom potencijalu, primjena MOF-ova još je uvijek ograničena njihovom stabilnošću u realnim uvjetima i izazovima skalabilne sinteze, kao i ograničenjima postojećih metoda analize u proučavanju dinamičkih sustava. Unapređivanje metoda analize, kao i detaljno istraživanje međumolekulskih interakcija omogućuje racionalno objašnjenje selektivnosti, reaktivnosti i stabilnosti te ciljani dizajn primjenjivih materijala. Supramolekulski koncepti nisu samo teorijski okvir, već ključni alat za razvoj naprednih funkcionalnih materijala i daljnje širenje mogućnosti retikularne kemije.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. H. Li i sur., *Nature* **402** (1999) 276–279.
2. C.P. Raptopoulou, *Materials* **14** (2021) 3100–3122.
3. A. Schneemann i sur., *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 6062–6096.
4. E. Miguel-Casañ i sur., *Adv. Mater.* (2025).
5. F. Huang, E. V. Anslyn, *Chem. Rev.* **115** (2015) 6999–7024.
6. J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **27** (1988) 89–112.
7. In: *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 2014.
8. M.Y. Jin i sur., *Nat. Commun.* **13** (2022) 2930–2938.
9. V. Bertolasi, P. Gilli, G. Gilli, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 2724–2736.
10. G. Cavallo i sur., *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
11. In: *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 2014.
12. C. Zhang i sur., *Adv. Inorg. Chem.* **71** (2018) 247–281.
13. V. Bertolasi, P. Gilli, G. Gilli, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 4919–4926.
14. J.F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** (2017) 11094–11125.
15. D. Sluysmans, J.F. Stoddart, *Trends Chem.* **1** (2019) 185–197.
16. A.W. Heard, S.M. Goldup, *ACS Cent. Sci.* **6** (2020) 117–128.
17. S. Mena-Hernando, E.M. Pérez, *Chem. Soc. Rev.* **48** (2019) 5016–5032.
18. H.C.J. Zhou, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 5415–5418.
19. S.R. Batten i sur., *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1715–1724.
20. O.M. Yaghi i sur., *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*, 2019.
21. C. Wang i sur., *Chem. Soc. Rev.* **45** (2016) 5107–5134.
22. X. Lin, N.R. Champness, M. Schröder, *Top. Curr. Chem.* **293** (2010) 35–76.
23. S. Han, J. Kim, *ACS Omega* **8** (2023) 18193–18204.
24. A. Bavykina i sur., *Chem. Rev.* **120** (2020) 8468–8535.
25. D.J. Xiao i sur., *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 14371–14379.
26. R.A. Peralta i sur., *Faraday Discuss.* **225** (2021) 436–454.
27. S. Marx, W. Kleist, A. Baiker, *J. Catal.* **281** (2011) 76–87.

28. R.J. Marshall i sur., *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 9527–9530.
29. Y. Yang i sur., *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** (2022).
30. A. Grigoropoulos i sur., *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 4532–4537.
31. L.N. Ma i sur., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** (2022) 38934–38942.
32. J. Bin Lin i sur., *Science* **374** (2021) 1464–1469.
33. E. Svensson Grape i sur., *Nature Water* **1** (2023) 561–571.
34. M.S. Khan i sur., *Nanoscale Adv.* **5** (2023) 2537–2546.
35. R. Li i sur., *Matter* **5** (2022) 3929–3944.
36. W.M. Bloch i sur., *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 12860–12867.
37. Y. Inokuma i sur., *Nature* **495** (2013) 461–466.
38. T.N. Tu, M. Scheer, *Chem* **9** (2023) 1543–1562.
39. S. Lee i sur., *Science* **353** (2016) 808–811.
40. S.Y. Zhang i sur., *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 17678–17682.
41. R.E. Morris, L. Brammer, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017) 5444–5462.
42. X. Lin i sur., *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 7358–7364.
43. Q. Li i sur., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 6751–6755.
44. D. Cao i sur., *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 8457–8465.
45. W. Meng i sur., *Nature* **598** (2021) 298–303.
46. Y. Liu i sur., *Science* **351** (2016) 365–369.
47. J. Sun i sur., *ACS Appl. Nano Mater.* **5** (2022) 14465–14473.