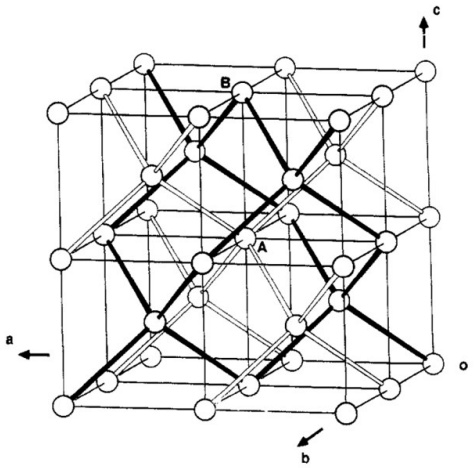
Nobelovy ceny jsou rozdány

Jako již tradičně od roku 1901, 10. prosince tohoto roku, v den úmrtí Alfreda Nobela, byly v koncertní síni ve švédském Stockholmu slavnostně předány nejprestižnější ceny nesoucí jeho jméno. Ty jsou udělovány jednotlivcům a organizacím za zásadní vědecké objevy v oblastech fyziologie a lékařství, fyziky a chemie, za výjimečný přínos v oblasti literatury a za úsilí o zachování míru. O udělení rozhodují Královská švédská akademie věd, Švédská akademie, Institut Karolinska a norský Nobelův výbor. Pro Chemické listy jsou logicky nejzajímavější ceny udělené za chemii. V letošním roce Susumu Kitagawa z Kyotské univerzity v Japonsku, Richard Robson z Melbournské univerzity v Austrálii a Omar M. Yaghi z Kalifornské univerzity v Berkeley, USA, získali Nobelovu cenu za chemii pro rok 2025 za vývoj nového typu molekulární architektury. Oficiálním důvodem uvedeným Královskou švédskou akademií věd pro její udělení právě těmto třem vědcům je vývoj metalo-organických vysoce porézních materiálů anglicky nazvaných samotným Yaghim metal-organic frameworks (MOF). Přiložené obrázky (obr. 1–3) ukazují příklady typických struktur publikovaných laureáty.

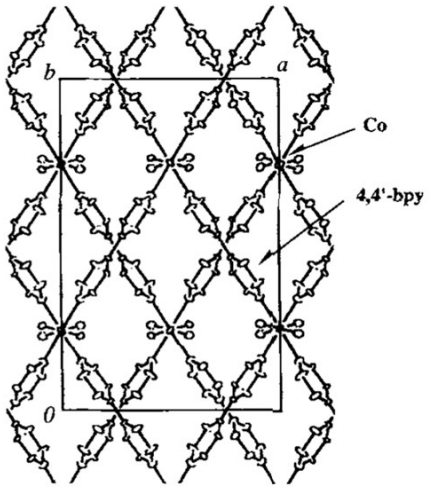
Robson vycházel z modelů, které vymýšlel pro své studenty. Již v roce 1989 nakreslil krystalickou strukturu, jež obsahovala velké množství „děr“, tedy pórů, vzniklou pospojováním dvou různých molekul. V názvu své první publikace[1] již použil výraz „framework“. Tato struktura však nebyla stabilní. Na kloub problému stability porézního materiálu přišel Kitagawa v roce 1997 a ve svém článku[2] publikovaném v Angewandte Chemie, jež v názvu rovněž obsahuje slovo „framework“, popsal přípravu porézních materiálů vzniklých koordinací 4,4'-bipyridinu a různých kovových iontů, včetně kobaltu, niklu či zinku. Ve své práci prokázal, že tyto mikroporézní materiály lze použít k adsorpci methanu, dusíku a kyslíku. Yaghi vyvíjí MOF od roku 1995 (cit.[3]). Kromě MOF připravil i další třídy podobných nových materiálů, a to kovalentní organické struktury (COF) a zeolitické imidazolátové struktury (ZIF).

Důležité je, že velikost pórů a chemická funkcionalita MOF se dají nastavit vhodným výběrem složek, z nichž se připravují, tedy iontu kovu a polyfunkční (většinou bi- nebo trifunkční) organické spojky, ligandu. Předpokládá se, že do současnosti bylo již připraveno a charakterizováno více jak 100 000 MOF. Počet publikací zabývajících se různými aspekty zahrnujícími MOF jde určitě do statisíců a počet dalších možných kombinací, a tedy potenciál dalších nových struktur, je obrovský. O MOF rovněž vyšlo i několik knih.

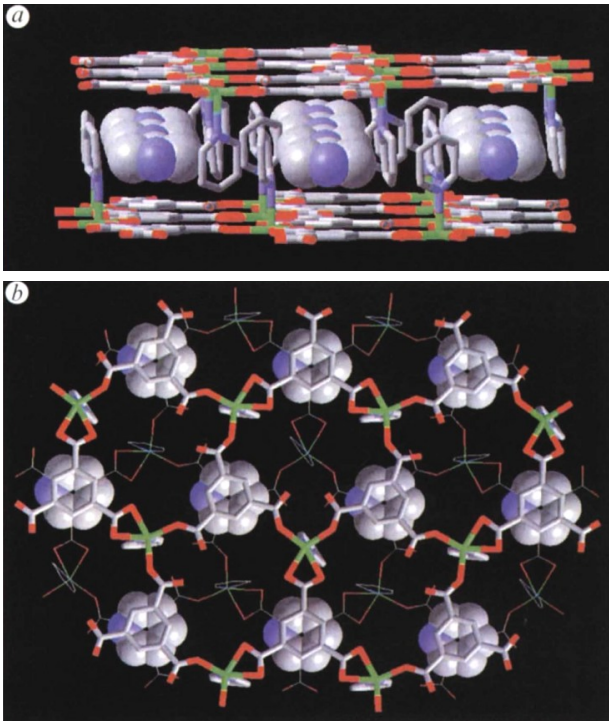
Jak ukazují obrázky, MOF je poměrně veliká jednotka, pro níž je obtížné, ne-li nemožné, nalézt systematický název. Proto se tento problém obchází použitím dlouhého a málo praktického názvu, např. zinek-1,4-benzendikarboxylát. Daleko častěji se proto používají „triviální“ názvy podle místa vzniku, tedy laboratoře, univerzity či projektu. Jako příklady lze uvést názvy nejběžněji používaných matriálů, jako jsou MOF-5, tedy metalo-organický framework číslo 5 připravený Yaghiho skupinou ze zinečnaté soli a benzen-1,4-dikarboxylové (tereftalové) kyseliny, HKUST-1 z Hong Kong University of Science and Technology připravený z měďnaté soli a benzen-1,3,5-trikarboxylové kyseliny, UiO-66, tedy MOF na bázi zirkonu



Obr. 1. **Reprezentace dvou nezávislých, vzájemně pronikajících diamantoidních struktur.** Mód průniku pozorovaný pro $Zn(CN)_2$ a $Cd(CN)_2$, který vzniká, když jsou centra A a B různého typu (cit.[5])



Obr. 2. **Krystalická struktura koordinačního polymeru $\{[Co_2(4,4'\text{-bpy})_3(NO_3)_4]\cdot(H_2O)_4\}_n$.** Vodíkové atomy a nitrátové anionty nejsou pro přehlednost ukázány (cit.[2])



Obr. 3. **(a) Perspektivní nákres struktury $CoC_6H_3(COOH_{1/3})_3(NC_6H_5)_2 \cdot 2/3\ NC_5H_5$ v pevné fázi, kolmý k ose *z*.** Vrstvy kobaltkarboxylátu s ukotvenými pyridiny jsou pro přehlednost znázorněny jako čárové kresby. Hostující molekuly pyridinu jsou zobrazeny pomocí prostorově vyplňujícího modelu na základě van der Waalsových poloměrů, aby bylo znázorněno jejich obsazení kanálů ve struktuře. **(b) Pohled na strukturu $CoC_6H_3(COOH_{1/3})_3(NC_6H_5)_2 \cdot 2/3\ NC_5H_5$ v pevné fázi podél osy *z*, znázorňující π-vrstvení pyridinových hostů s benzenovými kruhy jednotek benzentrikarboxylové kyseliny.** Pro přehlednost je horní vrstva znázorněna silnějšími čarami než spodní vrstva (cit.[3])

s benzen-1,4-dikarboxylovými spojkami z University in Oslo, nebo MIL-101, což je MOF s velkými póry pocházející z Materials Institute Lavoisier, který je připravovaný z chromité soli a tereftalové kyseliny.

Některé z těchto materiálů se vyznačují velmi malou hustotou a dosud nejvyšším známým měrným povrchem, tedy počtem metrů čtverečních povrchu přítomných v jednom gramu materiálu. Například v materiálu DUT 60, pocházejícím z Drážďanské technologické univerzity (Dresden University of Technology), byl naměřen specifický povrch 7 000 m^2/g, což odpovídá zhruba ploše jednoho fotbalového hřiště. Díky tomu byly MOF shledány užitečnými v mnoha aplikacích, včetně skladování a separace vodíku, methanu a oxidu uhličitého, přeměně oxidu uhličitého na paliva a vysoce hodnotné chemikálie, zachycování vody ze vzduchu pro získávání pitné vody, v imobilizaci enzymů pro štěpení bílkovin, v superkondenzátorových zařízeních, bateriích a dalších. Yaghi posléze tento obor nazval „retikulární chemie" a definuje jej jako „spojování molekulárních stavebních bloků do rozsáhlých struktur pomocí silných vazeb". Na toto téma vydal Yaghi spolu s Kalmutzkim a Diercksem v roce 2019 knihu[4] s názvem „Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks".

Ačkoliv se ve světě momentálně zabývá výrobou MOF ve větším měřítku pro nejrůznější aplikace již osm firem – od velkých, jako je BASF, až po malé startupy – jejich použití zatím zdaleka neodpovídá jejich potenciálu. Hlavní výzvy pro rozsáhlé průmyslové využití jsou škálovatelnost, protože velkokapacitní syntéza MOF za nízké náklady zůstává určitou překážkou, omezená stabilita některých MOF, které jsou citlivé na vlhkost, teplo nebo chemikálie, a konečně i jejich integrace do stávajících masových průmyslových systémů, což může být složité. To ovšem neznamená, že MOF zůstanou akademickou záležitostí. Sám Yaghi, který neustále a neúnavně studuje a propaguje MOF, předpokládá jejich vskutku široké praktické uplatnění v řádu několika málo let. Soudím tedy, že MOF čeká vskutku skvělá budoucnost.

František Švec

LITERATURA

1. Hoskins B. F., Robson R.: Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. J. Am. Chem. Soc. *111*, 5962 (1989).
2. Kondo M., Yoshitomi T., Matsuzaka H., Kitagawa S., Seki K.: Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules: $\{[M_2(4,4'\text{-bpy})_3(NO_3)_4]\cdot xH_2O\}_n$ (M = Co, Ni, Zn). Angew. Chem., Int. Ed. Engl. *36*, 1725 (1997).
3. Yaghi O. M., Li G., Li H.: Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. Nature *378*, 703 (1995).
4. Yaghi O. M., Kalmutzki M. J., Diercks C. S.: *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*, Wiley-VCH, Weinheim 2019.
5. Hoskins B. F., Robson R.: Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the $Zn(CN)_2$ and $Cd(CN)_2$ structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][Cu^{I}Zn^{II}(CN)_4]$ and Cu^{I}[4,4',4",4'"-tetracyanotetraphenylmethane]$BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$. J. Am. Chem. Soc. *112*, 1546 (1990).

Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.