

# Metaloorganske mreže kao kemijski senzori

---

**Matković, Vigor**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:727376>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-28**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



**VIGOR MATKOVIĆ**

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Sveučilište u Zagrebu

## **METALOORGANSKE MREŽE KAO KEMIJSKI SENZORI**

### **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Zagreb, 2016.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:	13. srpnja 2016.
Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:	26. srpnja 2016.
Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:	2. rujna 2016.

Mentor rada: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Potpis:

## Sadržaj

<b>§ Sažetak .....</b>	<b>iv</b>
<b>§ 1. Uvod.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Metaloorganske mreže .....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. Prikaz odabrane teme .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Odabir metaloorganskih mreža kao kemijskih senzora .....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Prijenos signala .....	6
2.1.2. Proizvodnja MOF filmova .....	7
<b>2.2. MOF-ovi kao kemijski senzori .....</b>	<b>8</b>
2.2.1. Solvatokromizam / Vaporizam.....	8
2.2.2. Senzori temeljeni na luminescenciji .....	10
2.2.3. Senzori temeljeni na interferometriji .....	15
2.2.4. Senzori temeljeni na LSPR-u .....	16
2.2.5. Senzori temeljeni na koloidnim kristalima .....	17
2.2.6. Senzori temeljeni na impedancijskoj spektroskopiji.....	18
2.2.7. Elektromehanički senzori .....	19
<b>2.2. Zaključak .....</b>	<b>22</b>
<b>2.3. Popis kratica s objašnjenjem .....</b>	<b>23</b>
<b>§ 3. Literaturna vrela .....</b>	<b>24</b>

## § Sažetak

Metaloorganske mreže su posebna klasa spojeva u kemiji materijala koja predstavlja najbolju simbiozu kemije organskih i anorganskih spojeva u jednom. Građeni su od više metalnih centara ili metalnih klastera povezanih međusobno organskim ligandima koji se u terminologiji metaloorganskih mreža nazivaju linkerima tvoreći pritom mrežu koja ovisno o veličini svojih pora može selektivno propuštati samo one molekule koje su svojim proporcijama manje od spomenutih pora.

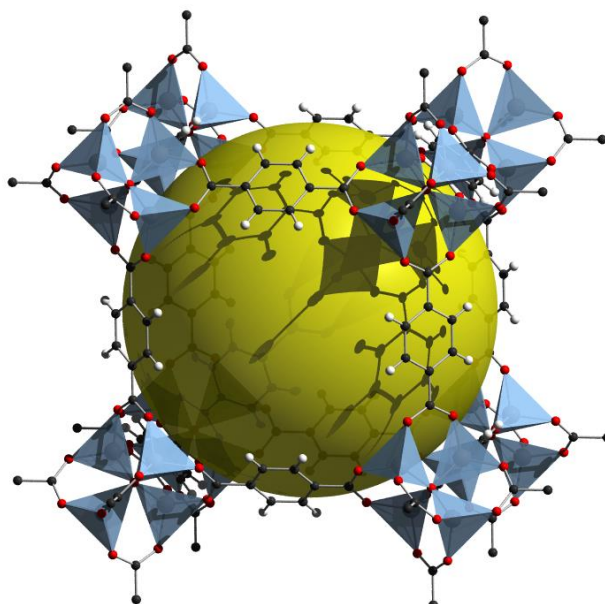
Zbog već navedenih specifičnosti u strukturi, metaloorganske mreže su pronašle primjenu u raznim područjima znanosti i tehnologije od kojih se zasigurno najviše izdvaja primjena kao kemijskih senzora. Metaloorganske mreže mogu se nadograđivati čime se postiže pojačavanje signala. Takvi spregnuti kemijski senzori svojom specifičnom građom omogućavaju selektivnost i smanjenje koncentracije analita potrebne za detekciju.

S obzirom da su metaloorganske mreže dio kemije materijala čiji razvoj je novijeg datuma, do sada su uspješno razvijeni mnogi kemijski senzori bazirani na sustavima u kojima glavnu ulogu prepoznavanja signala imaju metaloorganske mreže. Najbolje istraženi kemijski senzori su MOF-ovi čije se djelovanje bazira na interferometriji, površinski lokaliziranoj plazmatskoj rezonanciji, luminescenciji i koloidnim kristalima. Očekuje se kako će daljnjim razvojem znanosti zasada samo velik potencijal metaloorganskih mreža u budućnosti imati veću primjenu koja se neće bazirati samo na specifičnoj selektivnosti i poboljšanjima starijih tehnika detekcije, već i u primjeni koja će biti korisnija za cijelokupno područje prirodnih i tehničkih znanosti.

## § 1. Uvod

### 1.1. Metaloorganske mreže

Metaloorganske mreže (MOFs – *Metal-organic frameworks*) su klasa kristalnih materijala<sup>1</sup> a sastoje se od više istih ili različitih kationa prijelaznih metala ili klastera metala povezanih kovalentnim vezama s di-, tri-, te polidentatnim organskim ligandima (Slika 1.). Pri tomu mogu tvoriti jedno, dvo ili trodimenzionalne strukture, mreže.



Slika 1. Prikaz fragmenta metaloorganske mreže (prostor obojan žutom bojom predstavlja unutarnji prostor metaloorganske mreže, klasteri metala su obojeni plavom bojom dok ostale strukture prikazuju polidentatne ligande koordinativno vezane za metalne klasterne).<sup>2</sup>

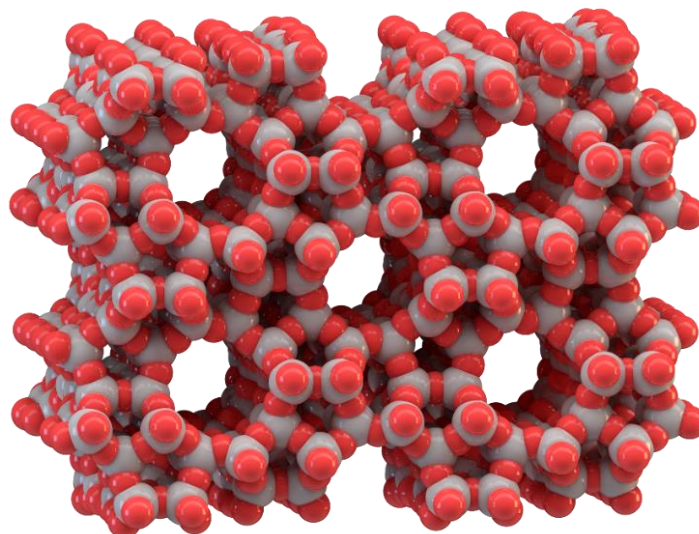
Još uvijek relativno novo polje metaloorganskih mreža se često smatra nadogradnjom koordinacijske kemije te kemije čvrstog stanja i zeolita. Koordinacijska kemija ima dugu povijest istraživanja spojeva koji se ubrajaju u koordinacijske polimere s obzirom da nastaju povezivanjem metalnih iona preko liganada kao veznih molekula. Prvi rad o ovoj vrsti spojeva objavljen je 1964. godine, a veći interes za porozne koordinacijske komplekse pojavio se kasnijih godina, iako se već znalo za spojeve poput pruski plavog te Hofmannovog klatrata<sup>3</sup> koji pokazuju svojstva reverzibilne adsorpcije.

Zanimanje za porozne koordinacijske spojeve te metaloorganske mreže započelo je devedesetih godina prošlog stoljeća, točnije 1989. godine. Grupa znanstvenika predvođena B. F. Hoskinsom te R. Robsonom postavila je osnove razvoja budućih metaloorganskih mreža. U svojim radovima<sup>4</sup> su predvidjeli primjenu ove vrste spojeva s obzirom na njihovu strukturu i svojstva, a što je postalo osnovom znanstvenih istraživanja u ovom području. To se u prvom redu odnosi na:

- mogućnost stvaranja velikog broja kristalnih, mikroporoznih, stabilnih krutina;
- potencijalnu primjenu u pohrani plinova (npr. vodika te metana);
- kao visoko kapacitetni adsorbensi pri raznim tehnikama odjeljivanja;
- primjene u raznim katalitičkim reakcijama;
- membranama i kemijskim sensorima;
- u biomedicinskim oslikavanjima.

Termin metaloorganske mreže u akademskoj zajednici primjenjuje se tek od 1995. godine. Uveo ga je prof. O. M. Yaghi u svom znanstvenom radu<sup>5</sup> u kojem opisuje sintezu i karakterizacije slojevitog kobalt trimezata (trimezat predstavlja 1,3,5-benzentrikarboksilat), a koji je prvi pokazao svojstva reverzibilne adsorpcije. 2002. godine područje metaloorganskih mreža se proširilo i na zeolitne imidazolne mreže (ZIFs – *Zeolitic imidazole frameworks*) tj. porozne spojeve s imidazolnim ligandima.

Jedna od ključnih prednosti u usporedbi s organskim (npr. grafenom) i anorganskim (zeoliti, silikati) pandanima ovoj vrsti spojeva jest mogućnost jednostavnog modeliranja građe i sastava, mjenjanjem metalnih atoma, klastera metala ili organskih liganada. Zsigurno najzanimljivija jest prednost postsintetske modifikacije.<sup>6</sup> Velik je broj polidentatnih liganada tzv. linkera koji ulaze u sastav ovih metaloorganskih mreža, a razlikuju se dentatnošću i prirodom donorskih atoma, od polikarboksilata, fosfonata, sulfonata, imidazolata, pa do amina, piridila te fenolata.<sup>7</sup>



Slika 2. Prikaz fragmenta strukture zeolita ZSM-5.<sup>8</sup>

U usporedbi sa zeolitima (Slika 2.), metaloorganske mreže nisu zanimljive samo zbog kemijske raznolikosti, već i zbog mogućnosti mijenjanja veličina, a i oblika pora. To omogućuje postizanje velike poroznosti, ali i fleksibilnosti u smislu reverzibilne prilagodbe veličine pora metaloorganske mreže ili njenih pojedinih fragmenata koji sudjeluju u procesu adsorpcije.

Neke od metaloorganskih mreža ulaze u skupinu kristalnih materijala s ultravisokom poroznošću (čak i do 90 % slobodnog volumena) i velikom površinskom gustoćom kadkad i iznad 6000 m<sup>2</sup>/g. Sva ta svojstva, uključujući i izvrstan stupanj promjenjivosti, čine metaloorganske mreže zanimljivima i korisnima za potencijalnu primjenu u raznim granama kemije.

Metaloorganske mreže na temeljnoj razini prikazuju ljepotu kemijskih struktura te ukazuju na mogućnosti kombinacije organske s anorganskom kemijom, dvije grane koje se u potpunosti razlikuju. Sve od 90-tih godina prošlog stoljeća razvoj ovog područja kemije je u stalnom rastu što je vidljivo ne samo po broju znanstvenih radova objavljenih u ovom području, već i brojnim novim saznanjima.<sup>9</sup>

Jedno od najčešćih obilježja metaloorganskih mreža je njihova strukturna raznolikost te mogućnost dizajniranja ciljne strukture sa specifičnim svojstvima i funkcijama što predstavlja stalan izazov znanstvenicima.



## § 2. Prikaz odabrane teme

### 2.1. Odabir metaloorganskih mreža kao kemijskih senzora

Elementi bitni pri odabiru potencijalnih materijala<sup>10</sup> i za njihovo iskorištenje kao kemijskih senzora su:

- osjetljivost
- selektivnost
- vrijeme odziva signala
- stabilnost materijala
- mogućnost recikliranja tj. ponovne upotrebe takvih materijala.

Visokoporozni materijali poput metaloorganskih mreža trebaju biti posebno osjetljivi za plinove i njihovu detekciju pri isparavanju, a što ukazuje da moraju efektivno vezati veće količine molekula-plinova (gosta) od one koja se nalazi u atmosferi. Osjetljivost ne ovisi samo o metodi provođenja signala, već također ovisi i o jačini vezanja gosta na metaloorgansku mrežu (jače vezivanje stvara visoki stupanj detekcije) te dinamici. Iznimno loš prijenos može voditi do velikog vremena odziva što uzrokuje malo razlikovanje od osnovnog signala tj. slabu rezoluciju.

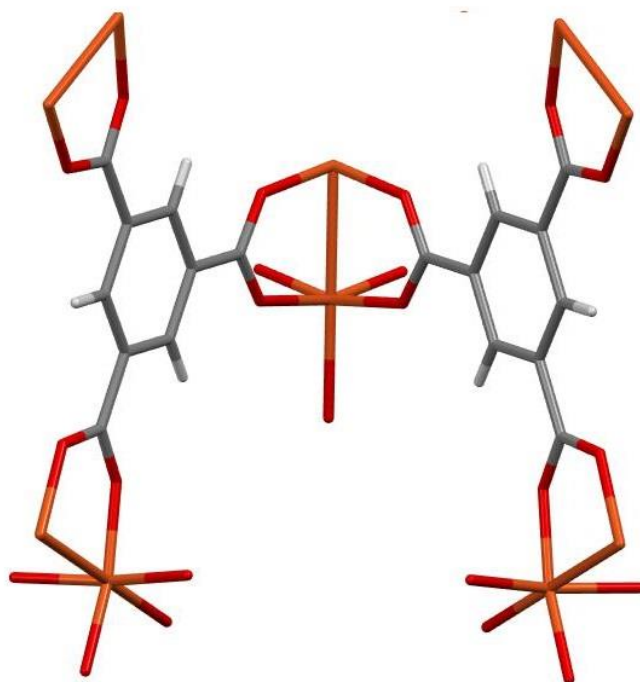
Jedan od mogućih mehanizama molekulske selektivnosti temelji se na različitoj veličini molekula gdje samo atomi ili molekule koje su manje od pora metaloorganskih mreža mogu biti apsorbirane. Veličine otvora, pora su definirane topologijom MOF-a, veličinom i oblikom liganada tj. linkera, bočnim ograncima linkera i njihovom orijentacijom u prostoru te katenacijom metaloorganskih mreža. Bitna činjenica kod dizajniranja pora jest tendencija metaloorganskih mreža ka katenaciji pri čemu nastaju manje pore što u mnogim slučajevima predstavlja dodatni problem pri sintezi. Opisano je mnogo postupaka sprječavanja takve katenacije, a kao najkorisniji način pokazao se model steričkih smetnji koji se postiže dodavanjem velikih bočnih ogranaka na vrhovima linkerima koji se kasnije mogu termički ili fotokemijski ukloniti. Dimenzije pora se mogu lako mijenjati uklanjanjem liganada ili zamjenom s manjim ili većim ligandima.

Izvor selektivnosti mogu biti i kemijski specifične interakcije adsorbata s ukupnom površinom metaloorganskih mreža pri čemu nastaju i vodikove veze ali i drugi oblici interakcija (elektrostatske, koordinativne kovalentne veze). Često se željena funkcija interakcije može dizajnirati u trenutku sinteze metaloorganskih mreža kao što je opisano u znanstvenom radu<sup>11</sup> u kojem se [Zn(bptc)] (bptc = 4,4'-bipiridin-2,6,2',6'-tetrakarboksilat) pokazao kao sustav koji adsorbira polarne molekule s konjugiranim  $\pi$  sustavima. Interakcije do kojih dolazi su vodikove veze te  $\pi$ - $\pi$  interakcije između molekula - gosta i okosnice metaloorganske mreže. Međutim, neke funkcionalne skupine ne mogu biti ugrađene tijekom sinteze zbog njihove tendencije da se koordiniraju na vrhove metaloorganskih mreža i time stvaraju nove neuređene sustave. Kako bi se prevladao ovaj problem, razvijeno je nekoliko metoda koje postsintetskim modifikacijama mijenjaju ili dodaju funkcionalne grupe na okosnicu metaloorganskih mreža.

Određene molekule mogu biti adsorbirane uslijed specifične interakcije s atomima metala u metaloorganskoj mreži. To može uključivati reverzibilne, vezne interakcije<sup>12</sup> kao na primjer dušikov(II) oksid se veže reverzibilno na Co(II), Cu(II) ili Ni(II), ili se može raditi o čistim elektrostatskim interakcijama. Kod svakog dizajniranja metaloorganskih mreža s ciljem primjene u sensorima plinova, potrebno je voditi računa o brzini odziva i mogućnosti regeneracije senzora ovisno o kinetici adsorpcije i termodinamici reakcija. Budući da su molekule (ili atomi) – gosti fizički apsorbirani, MOF senzore bi trebalo biti moguće reciklirati na način da ih se podvrgne dinamičkom vakuumu ili, ako je to potrebno, blago povišenoj temperaturi. To je ovisno o tome kolika je brzina difuzija kroz pore te kolike su dimenzije metaloorganskih mreža ili debljina filmova metaloorganskih mreža. Grupa znanstvenika predvođena prof. L. Linom uspjela je dokazati da se vrijeme difuzije može smanjiti povećanjem veličina pora na metaloorganskim mrežama.<sup>13</sup>

Za razliku od ostalih (nano)poroznih materijala, metaloorganske mreže imaju mogućnost adsorpcije velikih količina vode (HKUST-1 = Cu(II) 1,3,5-benzotrikarboksilati<sup>14</sup> prikazan na slici 3. može apsorbirati vodu do čak 41% svoje mase) što može biti korisno u sensorima za određivanje količine vode u tlu.<sup>15</sup> Međutim, vodena para je također i interferirajući plin te može biti vrlo štetan kod senzora koji u metaloorganskoj mreži reagiraju na plinove te time dati pogrešan rezultat. Umjesto uklanjanja vodene pare iz takvih metaloorganskih mreža, razvijen je način za prevenciju pogrešaka, a koji se bazira na upotrebi hidrofobnih

metaloorganskih mreža kao što su zeolitne imidazolne mreže (ZIF-ovi – *Zeolitic imidazole frameworks*).<sup>16</sup> Alternativni put je tzv. model „otiska prsta“ prema kojem se senzor sastoji od više metaloorganskih mreža specifičnih za određene molekule koje senzor prepoznaje. Računalna modeliranja pokazuju kako u selektivnoj detekciji spojeva sličnih kemijskih struktura, poput trinitrotoluena te ksilena,<sup>17</sup> mogu biti korištena dva sustava metaloorganskih mreža. Postoji i treći put rješavanja problema koji koristi svojstvo luminescencije metaloorganskih mreža uzrokujući pritom specifične prijelaze luminescencije ili fotoemisije.<sup>18</sup>



Slika 3. Prikaz fragmenta strukture MOF-a HKUST-1.<sup>14</sup>

### 2.1.1. Prijenos signala

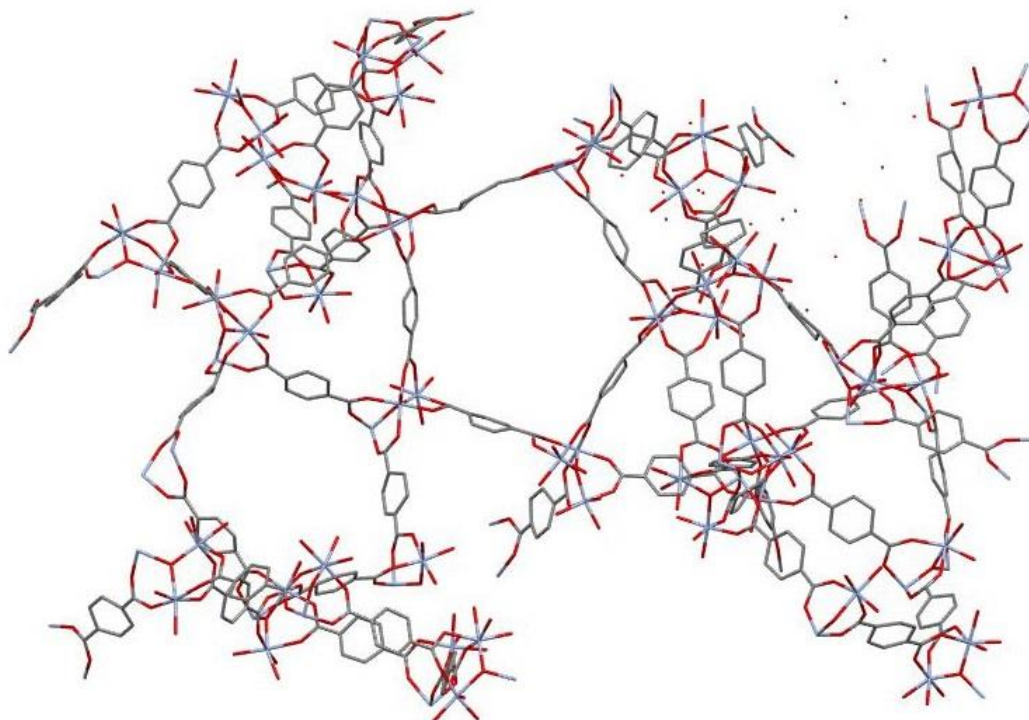
Unatoč mnogim svojstvima koje metaloorganske mreže posjeduju kao izniman kemosenzorni materijal, njihova primjena je ograničena važnim zahtjevom kod senzora, a to je mogućnost prijenosa signala.<sup>10</sup> Velika većina MOF senzora je bazirana na smanjenju luminescencije lantanoidnih iona ili aromatskih fluorofora koji se koriste kao centralni metalni ioni ili linkeri. MOF-ovi u tom slučaju imaju dvije funkcije: služe kao receptori i kao prijenosnici signala. Ovo se generalno ne može primjeniti za sve MOF-ove jer neki vrlo slabo primaju signal, ali ga odlično prenose ili suprotno. Primjena električkih i elektrokemijskih procesa u klasičnim sensorima bazira se na svojstvima krutih elektrolita, metalnih oksida, metalnooksidnih

poluvodiča. Kod MOF-ova su ovi procesi minimalno istraženi, a razlog u prvom redu leži u tome što su metaloorganske mreže većinom izolatori. S druge strane svako svojstvo metaloorganskih mreža koje se mijenja u ovisnosti o molekuli, atomu – gostu, može poslužiti kao signal koji se može mjeriti. Tako su se na primjer metaloorganske mreže s molekulama gosta koje su pokazivale magnetizam, odnosno promjenu spinskog stanja, pokazale kao dobri kemijski senzori.

### 2.1.2. *Proizvodnja MOF filmova*

Mnoge sheme prijenosa signala zahtjevaju fizički dodir uređaja i kompleksa metaloorganskih mreža što podrazumijeva proizvodnju tankih slojeva, filmova metaloorganskih mreža na površini uređaja. Takvi se MOF filmovi priređuju direktno na željenoj površini pri čemu se polazi od specifičnih ionskih i/ili molekulskih prekursora. Na površini metala, metalnog oksida, stakla ili silicija formira se tanki sloj metaloorganske mreže kristalizacijom direktno iz otopine. Funkcionalne skupine na površini mogu usmjeriti rast MOF filma u specifičan kristalografski smjer, stvarajući pritom željene filmove.

Površina može poslužiti kao odličan kalup u nastajanju MOF-ova određene strukture koji se razlikuju od onih koji nastaju metodama klasične sinteze. Grupa znanstvenika predvođena prof. R. A. Fischerom pokazala<sup>19</sup> je kako struktura  $[Zn(bdc)(bpy)_{0,5}]$  (bdc = benzendikarboksilat, bpy = 4,4'-bipiridin) stvorena na takvim površinama predstavlja 1D materijal, a iz otopine nastaje 3D MOF. Rezultat istraživanja je saznanje kako takva za površinu vezana metaloorganska mreža ima veće pore i najmanje dvaput veći unutarnji prostor. Time je potvrđeno kako uvjeti nastajanja mogu imati presudan utjecaj na ponašanje i senzornu selektivnost MOF-a. Druga metoda proizvodnje MOF filma zahtjeva prvo sintezu malih MOF čestica koje se zatim nanose na površinu. Jedan od primjera je Cr-MIL-101<sup>20</sup> (kromov(III) 1,4-benzendikarboksilat) prikazan na slici 4. kod kojeg se suspenzija monodisperznih nanočestica dobivena mikrovalnim zagrijavanjem kasnije nanosi na površinu silicija. Treći pristup je vrlo neobičan ali koristan te zahtijeva stvaranje MOF filmova unutar ograničenih prostora slojeva gela.<sup>21</sup> Sve navedene metode pokazuju iznimnu reproducibilnost s obzirom na prosječnu debljinu i ujednačenost MOF filma.



Slika 4. Prikaz fragmenta strukture MOF-a Cr-MIL-101.<sup>20</sup>

## 2.2. MOF-ovi kao kemijski senzori

### 2.2.1. Solvatokromizam / Vapokromizam

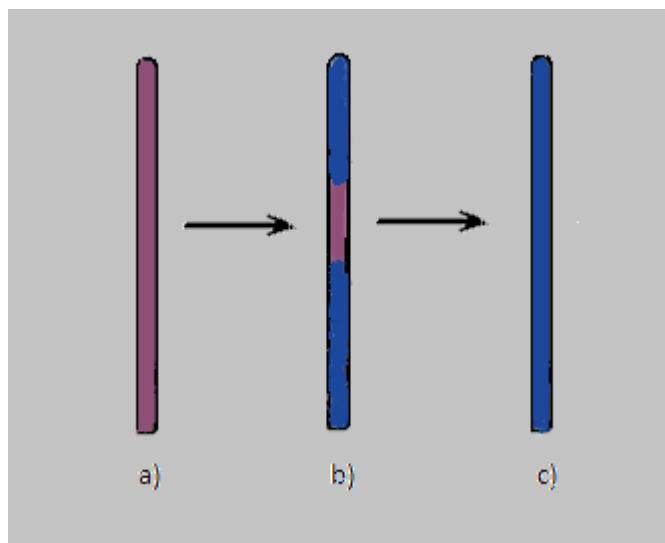
Zasigurno jedan od najlakših i najmoćnijih načina prijenosa i vizualizacije signala je promjena boje materijala. Solvatokromizam kemijske tvari je svojstvo promjene boje otopine u ovisnosti o polarosti otapala u kojem su te tvari otopljene (Slika 5.) i specifičnih interakcija kromofor – otapalo.

U apsorpcijskom spektru materijala, a u ovisnosti o vrsti otapala, opažaju se pomaci i povezani su s polarnošću otapala. Prijelazi elektrona iz kromofora MOF-a iz osnovnog u pobuđeno stanje odgovorni su za promjene boja. Za kromofore u metaloorganskoj mreži, apsorpcija plina je ekvivalentna otapalu u smislu procesa promjene boje pa se isti proces za plinove naziva vapokromizmom.



Slika 5. Prikaz otopina Brooker merocijanina (1-metil-4-([oksocikloheksadieniliden]etiliden)-1,4-dihidropiridin, MOED) otopljenog slijeva na desno u acetonu, 96% etanolu, octenoj kiselini, vodi, DMF-u, acetonitrilu, propan-2-olu, metanolu, THF-u te DMSO-u. Krajnje desno je čista voda za usporedbu.<sup>22</sup>

S obzirom da metaloorganske mreže posjeduju metalne centre, imat će neka svojstva koje nalazimo kod kompleksnih spojeva, a promjene u koordinacijskim sferama tih metala mogu imati važnu ulogu kod MOF senzora. Grupa znanstvenika<sup>23</sup> pod vodstvom prof. H. Lee-ja predložila je u svom radu mehanizam promjene boje kod MOF senzora koji „prepoznaje“ kloridne ione u plinovitom stanju. Takav MOF je sadržavao ione kobalta(II) kao metalne centre koordinirane 1,2,4,5-tetra(2H-tetrazol-5-il)benzenom i bromidne anione. Pripremljen je bio u obliku amornog gela, a na temelju elektronskih spektara u kojima je uočena vrpca pri 475nm, predložena je oktaedarska koordinacija kobaltovih(II) centara. Tako priređen polimer je izlagan utjecaju plinova poput HCl, SOCl<sub>2</sub>, (COCl)<sub>2</sub> i COCl<sub>2</sub>, pri čemu je došlo do promjene boje otopine iz crvene u plavu, a apsorpcija pri 670nm ukazivala je na tetraedarsku koordinaciju kobalta(II) i supstituciju bromidnih aniona iz MOF gela s kloridnim ionima (prikazano na slici 6.).



Slika 6. Grafički prikaz kapilare s a) početnim uzorkom MOF mreže s ugrađenim bromidnim ionima, b) nakon 10s, te c) nakon 30s izlaganja 100 mM plinom koji sadržava kloride.

Kemosenzorni materijali su se pokazali s mnogo aspekata kao obećavajući materijali. Promjena boje je brza te vrlo lako vidljiva oku. Izračunat je minimum za detekciju fosgena koji iznosi 1 ppb, što pokazuje kako se radi o izrazito dobrim sensorima osjetljivim na vrlo niske koncentracije plina-analita. Takav sensor se može vrlo brzo regenerirati, dodatkom vode za ispiranje te regeneracijom s bromovodičnom kiselinom. Ono što čini ovakve senzore odličnim jest činjenica što nisu samo prepoznali, u ovom slučaju, otrovne plinove već su takve plinove i „zarobili“ u svojoj mreži te učinili ih neotrovnim i bezopasnim za ljude i okolinu.

### 2.2.2. Senzori temeljeni na luminescenciji

Metaloorganske mreže kao senzori specifično bazirani na luminescenciji do sada su najistraživaniji i najeksploatiraniji MOF senzori. Prednost luminescencije u odnosu na druge mehanizme prijenosa i prepoznavanja signala je boja koja je jasno vidljiva okom. Fluorescentna spektroskopija je dobro poznata i utvrđena metoda, a minimumi detekcije mogu sezati sve do razine jedne molekule. Dvije grupe znanstvenika su pokazale da MOF-ovi mogu biti iskorišteni u luminescentnim sensorima, a čija je mogućnost selekcije bazirana na veličini molekula. Na pr. kod  $[Zn_3btc_2]$  (btc = benzentrikarboksilat) MOF-a gdje su kao molekule gosti promatrane, po veličini različite molekule amina, uočen je pad fluorescencije za etilamin, dimetilamin te propilamin koji su bili dovoljno mali da lako difundiraju u MOF pore, dok anilin

i butilamin nisu pokazali nikakav pad fluorescencije što je posljedica većih dimenzija molekula te nemogućnosti ulaska u MOF pore.<sup>24</sup>

Racionalni dizajn takvih MOF luminescentnih senzora polazi od primjera luminescentnih koordinacijskih kompleksnih spojeva. I kod koordinacijskih kompleksa i metaloorganskih mreža, može postojati mnogo izvora luminescencije. Jedan je posljedica prijelaza elektrona u atomima linkera kod MOF-a i dolazi do apsorpcije u vidljivom ili UV dijelu spektra. Ono što je specifično MOF-ovima jest činjenica da se prijelaz elektrona događa na metalnim centrima pri čemu se organski ligandi ponašaju kao „antene“ te pojačavaju emisiju elektrona kroz elektronske prijelaze iz singletnog u tripletno pobuđeno stanje.

Najznačajniji način prijenosa signala kod luminescentnih MOF-ova je gašenje ili ponekad pojačavanje fotoinducirane emisije koja se događa uslijed adsorpcije molekule gosta. Jačina takvih efekata naravno ovisi o prirodi domaćin – gost interakcija. Relevantne su one interakcije koje omogućuju značajno elektron-donor/elektron-akceptor orbitalno preklapanje, gdje MOF i molekula gost mogu biti u obje uloge. To ima kao posljedicu činjenicu da su najlakše detektirane molekule-gosti one koji su dobri elektron donori ili akseptori. Poznati su i slučajevi kada molekula-gost može promijeniti redoks potencijal već ugrađenog donora ili akceptora, inhibirajući pritom gašenje, a pojačavajući luminescenciju.

Mnogi znanstvenici su objavili radove u kojima se opisuje prepoznavanje molekule gosta - analita u tekućem ili plinovitom stanju pomoću fluorescentnog gašenja ili pojačavanja. MOF-ovi s lantanoidima te prijelaznim metalima kao metalnim centrima pokazivali su takve efekte za prepoznavanje organskih otapala, aromatskih sustava, vode te nekih iona. Zasad je poznat jedino molekulski kisik kao jedini čisti analit (molekula-gost) u plinovitom stanju koji je prepoznat od strane luminescentnih MOF senzora.<sup>25</sup> Takav MOF se sastojao od mnogo različitih kompleksa iridija(III) te se pokazalo kako je emisija fluorescencije bila gašena energetskim prijelazom na molekulskom kisiku, što se nije moglo dogoditi u slučaju molekulskog dušika, a što je posljedica tripletne elektronske konfiguracije osnovnog stanja kod kisika.

Detekcija otrova i eksplozivnih sredstva zasigurno predstavlja izazov pri kreiranju i ispitivanju MOF sustava. U slučaju eksploziva, identifikacija ponekad može ići u smjeru detektiranja nusprodukata kao u slučaju MOF-a  $[Zn_2(bpdc)_2bpee]$  ( $bpdc = 4,4'$ -



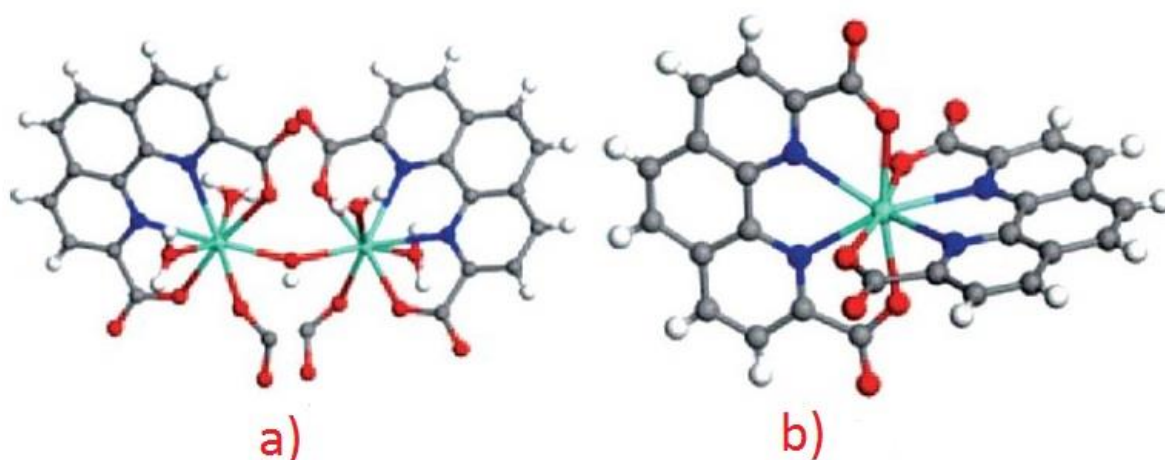
difenilkarboksilat, bpee = 1,2-bipiridineten). Ova MOF sadržava fluorescentne linkere te je ispitivan u svrhu detekcije 2,4-dinitrotoluena (DNT) koji je nusprodukt pri sintezi 2,4,6-trinitrotoluena (TNT).<sup>26</sup> Rezultati su pokazali kako je konstanta gašenja fluorescencije u roku od 10 sekundi iznosila 85% što govori o visokoj osjetljivosti takvog MOF-a za DNT. Prednost ovog MOF-a je u jednostavnoj regeneraciji koja se sastoji u pažljivom zagrijavanju do temperature od 150 °C. Ista grupa znanstvenika je ispitivala i efekt gašenja aromatskih molekula kao molekula gosta i ustanovila je da se efekt gašenja može kontrolirati uvođenjem nitro skupine. Efekt gašenja raste u slijedećem nizu, DNT < *p*-dinitrobenzen = nitrotoluen < *m*-dinitrobenzen < nitrobenzen, a posljedica je elektron-odvlačećih svojstava otapala kao i tlaka para iznad otopine. Dinitrobenzeni su jako elektron deficijentni i bili bi dobri gasitelji luminescencije ali imaju mali tlak pare, dok nitrobenzen ima veći efekt gašenja što je posljedica velikog tlaka pare. Navedeni rezultati važni su za odabir molekula za detekciju jer manje hlapivi spojevi imaju niži tlak pare, niži efekt gašenja te stoga i slabiju detekciju.

S obzirom da svojstva većine luminescentnih MOF senzora počivaju na fluorescentnom utišavanju, ponekad može biti vrlo teško razlikovati slične molekule gosta - analite koji generiraju isti efekt gašenja. Ovaj problem je riješen kada su Y. Takashima i suradnici<sup>27</sup> razvili takav luminescentni MOF za koji frekvencija emisije ovisi o kemijskom identitetu molekule gosta. MOF sustav [Zn<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(dpNDI)] (bdc = 1,4-dibenzendikarboksilat, dpNDI = N,N'-di(4-piridin)-1,4,5,8-naftalendiimid) je otapan u različito supstituiranim aromatskim otapalima te je svaka molekula gosta – otapala pokazivala emisiju ali pri različitim valnim duljinama, a jedina iznimka je bio jodobenzen koji je zbog efekta teškog atoma umjesto fluorescencije pokazivao fosforescirajuća svojstva.

MOF sustavi pokazali su se važni u detekciji i identifikaciji subatomske čestice u istraživanju svemira, sprječavanju proliferacija, biologiji i sl., a njihova sintetska fleksibilnost omogućuje različite sintetske postupke koji nisu mogući u normalnim scintilacijskim materijalima. Scintilacija ili svjetlucanje je pojava u nuklearnoj fizici i fizici elementarnih čestica da neki materijali (scintilatori), kada su ozračeni ionizirajućim zračenjem emitiraju fotone vidljive svjetlosti, što se u MOF sustavima događa u organskim linkerima. Takvi su sustavi pogodni za detekciju električki nabijenih čestica (alfa-čestice, beta-čestice) ali i za vrlo prodorne gama zrake. Naime, upadno zračenje dovodi do ionizacije i pobuđenja atoma, a

deekscitacija se djelomično događa preko direktnog međudjelovanja s kristalnom rešetkom scintilatora bez emisije fotona ili preko posebnih centara koje su stvorili aktivatori (najčešće talija ili galija) emisijom svjetlosti. Na primjerima<sup>28</sup> MOF-a  $[Zn_4O-(SDC)_3]$  i  $[Zn_3(SDC)_3(DMF)_2]$  gdje su SDC fluorescentni stilbenski dikarboksilatni linkeri, a DMF je N,N'-dimetilformamid prvi put je dokazana radioluminescencija od 3 MeV protona te scintilacija kao posljedica alfa čestica. Takvi MOF-ovi su se pokazali vrlo stabilni i otporni na radioaktivnost u usporedbi sa stilbenima i antracenima, što upućuje na činjenicu da kombinacija koordinacijskih veza i relativno velikih udaljenosti između linkera ( $>5,5 \text{ \AA}$ ) značajno smanjuje nastajanje radikala.

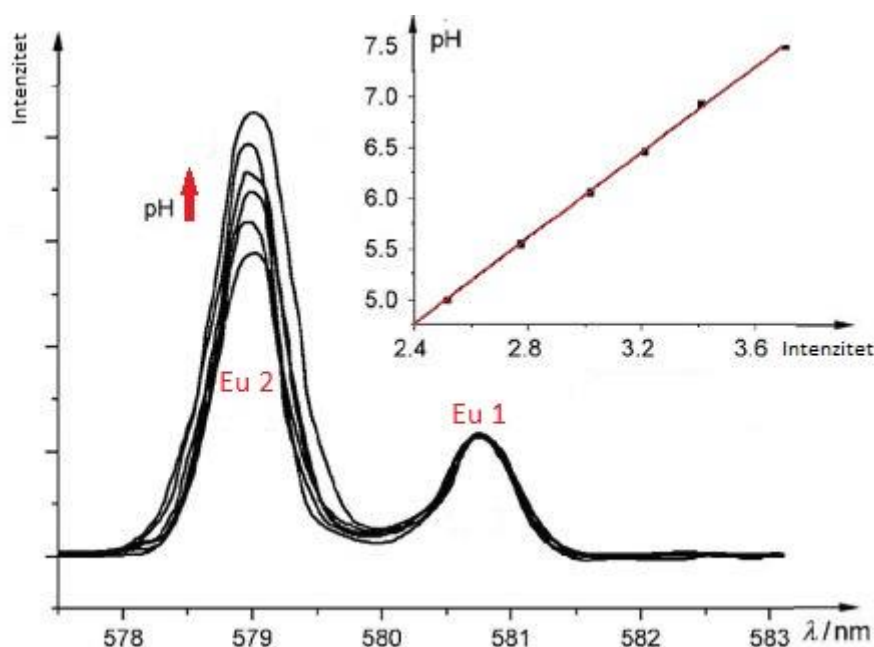
MOF-ovi mogu biti korišteni za detekciju i određivanje pH vrijednosti otopine. B. V. Harbuzaru i suradnici<sup>29</sup> sintetizirali su novi MOF ITQMOF-3-Eu u kojem su ligandi 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksilne kiseline, a koordinirani na metalne centre europija(III) mogu biti i preko fenantrolinskog i karboksilatnog dijela. Struktura takvog MOF-a se opisuje pomoću dvije dobro definirane ravnine od koje se u svakoj ravnini nalazi po jedan europij(III) (Eu1 i Eu2) u različitim kristalografskim položajima (prikazano na slici 7.).



Slika 7. Prikaz fragmenta tj. koordinacijske sfere a) europija 2 (Eu2), b) europija 1 (Eu1) MOF-a ITQMOF-3-Eu.<sup>29</sup>

S obzirom na dva različita okruženja europija(III), takav MOF pokazuje dvije nedegenerirane  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  emisijske linije na 579 (Eu2) i 580,7 (Eu1) nm te se takva luminescencija može povezati s kovalentnim karakterom Eu – (O,N) veze i efektom zasjenjenja koji imaju utjecaj na  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  elektronske prijelaze. Samo za jedan od dva europija(III) elektronski prijelazi direktno ovise o pH i to samo u rasponu od 5 – 7,5. Prateći intenzitete i njihove omjere intenziteta prijelaza,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , moguće je odrediti pH otopine na način da se otopinama poznatog pH

izmjerne intenziteti prijelaza elektrona pri poznatim valnim duljinama, te pomoću baždarnog pravca i izmjerenog intenziteta luminescencije otopine nepoznatog pH, konačno odredi pH te iste otopine (prikazano na slici 8.).



Slika 8. Prikaz grafova intenziteta luminescencije pri promjeni pH otopine pri različitim valnim duljinama. U desnom gornjem kutu nalazi se prikaz linearne ovisnosti pH-a o intenzitetima luminescencije.

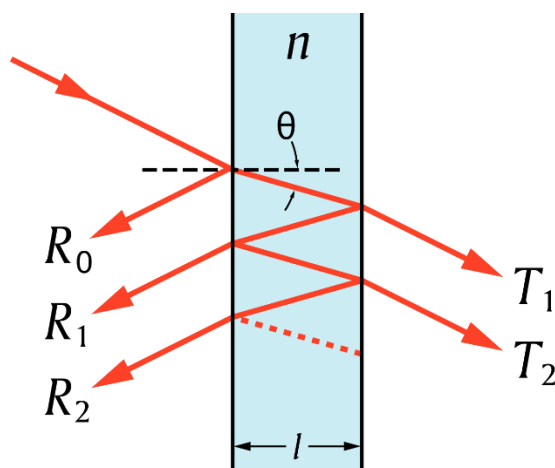
MOF  $[\text{Cd}_3(\text{bpdc})_3(\text{DMF})] \cdot 5\text{DMF} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{bpdc}$  = 4,4'-difenildikarboksilna kiselina) istraživao je Q. Fang sa suradnicima<sup>30</sup> uz pomoć rodamina 6G i ustanovili su da posjeduje temperaturno-ovisna luminescentna svojstva. Takav MOF s rodaminom 6G pokazuje jaki emisijski pik pri 563 nm koja potječe od rodamina 6G. Kako se temperatura s 298 K spušta na 77 K, tako intenzitet luminescencije sve više, ali linearno raste, što govori kako se i u ovom slučaju može napraviti baždarni pravac te pomoću takvog senzora vrlo precizno mjeriti temperaturu u istraživanom rasponu od 77 – 298 K.

Poluporozni MOF  $[\text{Tb}_{16}(\text{TATB})_{16}(\text{DMA})_{24}] \cdot (\text{DMA})_{91} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{108}$  ( $\text{H}_3\text{TATB}$  = 1,3,5-tribenzojeva kiselina) emitira zeleno svjetlo što je posljedica elektronskih prijelaza kod Tb(III), ali kada se ferocen uvede u metaloorgansku mrežu, zelene emisije više nema, što se može objasniti kako elektroni iz Tb(III) prelaze na ferocen, dok uklanjanjem ferocena, ponovno se javlja zelena boja

što je znak regeneracije metaloorganske mreže, a sam postupak je još jedan primjer MOF-a kemijskog senzora koji u ovom slučaju prepoznaju ferocene.<sup>31</sup>

### 2.2.3. Senzori temeljeni na interferometriji

Ostale optičke metode koje se koriste u sensorima razlikuju se od luminescentnih i solvatokromnih u toj mjeri što ne uključuju apsorpciju ili emisiju svjetlosti na MOF-ovima. Ono što takvi senzori mjere jest MOF refraktivni indeks (RI) koje se definira kao svojstvo MOF-ova koje se mijenja u ovisnosti o vrsti i količini molekula-gosta kao i o njihovom refraktivnom indeksu. Refraktivni indeks je mjera interakcije svjetlosti s polarizabilnim tvarima te se povećava s povećanjem polarizabilnosti. Fabry – Perot interferencija se događa kada dolazi do višestruke refleksije upadne zrake svjetlosti između dvije paralelne površine odvojene duljinom  $l$  (prikazano na slici 9.).



Slika 9. Prikaz višestruke refleksije upadne zrake svjetlosti pri prolasku pod kutem  $\theta$  između dvije paralelne površine odvojene duljinom  $l$ . R predstavljaju reflektirane zrake od površine, dok T predstavljaju transmitirane zrake.<sup>32</sup>

Transmitirani valovi koji su u fazi, interferiraju te stvaraju maksimume u transmisijskom spektru, a valne duljine pri kojima se takvi maksimumi događaju ovise o refraktivnom indeksu,  $n$  medija između dvije paralelne površine odvojene duljinom  $l$ , prema jednadžbi 1.:

$$2nl = m\lambda \quad (1)$$

Takva veza se može iskoristiti za detekciju promjena refraktivnog indeksa na način da se prati pomake interferencijskih pikova – maksimuma u transmisijskom spektru.

Grupa znanstvenika<sup>33</sup> pod vodstvom prof. G. Lu-a objavila je znanstveni rad u kojem su napravili senzor koji prepoznaje molekule u plinovitom stanju zahvaljujući tankom filmu MOF-a ZIF-8 koji je bio smješten na prozirnog staklu. Paralelne površine su bile s prednje i zadnje strane MOF filma, a s obzirom da su početni MOF-ovi prazni, ulaskom tvari u pore, dolazi do porasta refrakcijskog indeksa,  $n$ . Za razliku od ostalih tehnika MOF senzora, ovakvi MOF senzori bazirani na interferenciji moraju biti u formi tankog filma kako bi svjetlost mogla prolaziti kroz njih. Proizvodnja takvih tankih filmova zahtjeva pažljivo istraživanje rasta MOF mreža na staklu, koje može biti na primjer samo uronjeno u otopinu takvih mreža. Istraživanja su pokazala da je prosječno potrebno 30 minuta stajanja tanke površine u otopini MOF-ova da se napravi visokokvalitetan MOF film. U istraživanjima je korišten MOF film debljine 1  $\mu\text{m}$  za detekciju propana. Štoviše, ovakvi filmovi su pokazali potencijal za selektivnu detekciju tvari, a samo promjena u ograncima metaloorganskih mreža te dodatak metil supstituiranog imidazolnog ogranka čine pore hidrofobnijim te omogućava manje hidrofilnim molekulama laku i preciznu detekciju u prisutnosti molekula vode.

#### 2.2.4. Senzori temeljeni na LSPR-u

Poput interferometrije, površinska plazmatska rezonancijska spektroskopija indirektno detektira analite mjereći pritom promjene u refraktivnom indeksu metaloorganskih mreža. Kada se male nanočestice srebra, zlata ili bakra osvijetle bijelom svjetlošću, javlja se koherentna oscilacija elektronskih vrpca, a fenomen je poznat pod nazivom površinski lokalizirana plazmatska rezonancija (LSPR). Frekvencija takve rezonancije ovisi o refraktivnom indeksu medija koji okružuje takve nanočestice, a promjene refraktivnog indeksa se mogu prepoznati kao pomaci u vidljivom spektru pomoću LSPR spektroskopije. Za razliku od bioloških senzora gdje je LSPR spektroskopija dobro iskorištena, njena primjena u kemijskim sensorima za detekciju plinova i para je vrlo ograničena, a razlozi leže u lošem pojačavanju signala te izostanku selektivnosti. Refraktivni indeksi različitih plinova imaju vrlo slične vrijednosti i vrlo je teško napraviti razliku između više uzoraka ovom metodom.

LSPR frekvencija je osjetljiva na sve molekule koje su vrlo blizu površine nanočestica te ne može reći koja od molekula doprinosi i s kolikim udjelom signalu. Iz tog razloga MOF-ovi se čine kao odlična nadopuna takvoj tehnici u smislu što mogu vrlo jednostavno biti selektivni za

određene analite te tako pročitati kôd signala čestice koje se nalaze kao molekule-gosti u metaloorganskoj mreži. Kako bi demonstrirali takvu suradnju, H. Wang i suradnici<sup>34</sup> su napravili MOF [Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (btc = benzentrikarboksilat) na uzorku srebrovih nanočestica fiksiranih na tanku staklenu površinu te je takav MOF@Ag senzor bio korišten pri detekciji ugljikovog dioksida. Pomak u kemijskom spektru u LSPR spektroskopiji je bio 18 puta veći u usporedbi sa srebrovim česticama bez MOF-ova, a s obzirom da je takav MOF specifično dozvoljavao ugljikovom dioksidu difundiranje kroz pore, može se govoriti o vrlo uspješnoj sprezi više sustava selekcije i detekcije.

U dizajniranju takvih senzora treba se posebno obratiti pažnja na debljinu MOF filmova koja je ključna iz razloga što je u odnosu na druge metode, LSPR spektroskopija površinski vrlo osjetljiva metoda. Osjetljivost refraktivnog indeksa je rezultat pojačanog električkog polja na površini nanočestica, a intenziteti takvih polja opadaju eksponencijalno. Jedino molekule koje su unutar 30 nm od površine metalnih nanočestica mogu biti detektirane, što ograničava uvelike detekciju, te bi stoga svi MOF filmovi trebali biti tanji od 30 nm kako bi moglo doći do detekcije.

#### 2.2.5. Senzori temeljeni na koloidnim kristalima

Metaloorganske mreže koje sadržavaju koloidne kristale pokazuju još jednu mogućnost optičke detekcije analita. Koloidni kristali se sastoje od trodimenzionalnih nakupina submikrometarskih čestica, mikrokuglica od polistirena ili silicija. S obzirom na periodičnost građe, koloidni kristali djeluju kao difrakcijska rešetka. Oni reflektiraju svjetlost pri specifičnoj valnoj duljini (stop vrpca) koji ovisi o refraktivnom indeksu čestica tvari koja se nalazi u šupljinama, porama MOF-a.

Valna duljina,  $\lambda$  stop vrpce je funkcija dijametra mikrosfere,  $D$  te refraktivnog indeksa,  $n$  opisanog u jednadžbi 2.:

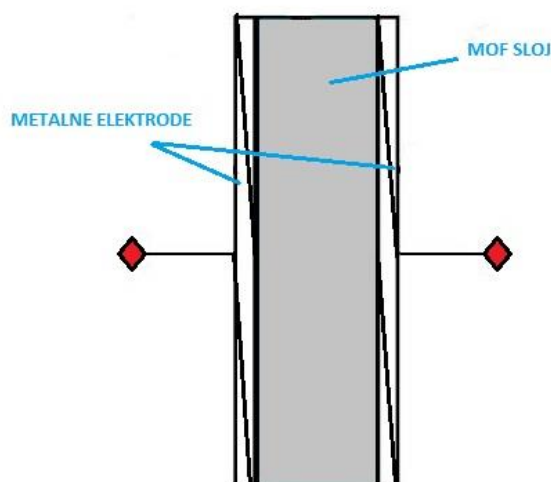
$$\lambda = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} n D \quad (2)$$

G. Lu i suradnici<sup>35</sup> uspješno su sintetizirali HKUST-1 MOF-SCC (SCC = silicijski koloidni kristal) te takve senzore testirali s plinovima i parom. Rezultati su pokazali značajan pomak stop vrpce čak do 16 nm takvog MOF-SCC-a koji je bio induciran adsorpcijom ugljikovog disulfida. Promjena refraktivnog indeksa se povećava s povećanjem količine adsorbiranog ugljikovog

disulfida. Bilo je moguće vrlo jednostavno prikazati linearnu ovisnost pomaka o koncentraciji analita. Štoviše, HKUST-1 je pokazao dobra senzorska svojstva za vodu kao i etanol, dok od plinova samo za argon, ugljikov dioksid, etan te etilen. Pomaci vrpce bili su dovoljni za detekciju takvih spojeva, a preciznost detekcije je sezala primjerice do koncentracija od čak 0,3 ppma za etanol.

#### 2.2.6. Senzori temeljeni na impedancijskoj spektroskopiji

U literaturi postoji mnogo radova objavljenih na temu senzora koji uključuju metalne okside, elektrolite u krutom stanju te metalooksidne poluvodičke tranzistore. Zastupljenost MOF-ova kao senzora baziranih na vodljivosti je vrlo mala. Kod takvih klasičnih senzora koji ne sadrže MOF-ove, mehanizam detekcije molekula se sastoji u tome da dolazi do npr. reakcije plinova iz atmosfere s kisikovim vrstama adsorbiranim na površini oksida senzora te se potom najčešće mjeri pad napona.



Slika 10. Shematski prikaz senzora s MOF-om (koji se nalazi između dvije elektrode) temeljenog na impedanciji.

S. Achmann i suradnici<sup>36</sup> su proučavali tri MOF materijala: Al-terftalat-MOF (Al-BDC), Fe-1,3,5-benzentrikarboksilat (Fe-BTC) te Cu-1,3,5-benzentrikarboksilat (Cu-BTC). Električna svojstva takvih MOF-ova mjerena su na dva različita načina. Prvi se sastojao u tome da se sloj MOF-a nalazio na tankoj tiskanoj pločici te je s obje strane bio spojen na interdigitalne elektrode, dok se u drugom slučaju prikazanom na slici 10. MOF sloj nalazio između dviju metalnih diskova elektroda. U oba slučaja je mjerena impedancija te su MOF-ovi bili

kontrolirano izlagani raznim plinovima i u različitim koncentracijama: 10% O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>, 1000ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO, H<sub>2</sub>, različitim koncentracijama para etanola, metanola i vode. Senzori koji su sadržavali Fe-BTC MOF su vrlo brzo detektirali vodenu paru impedancijom koja linearno pada sa smanjenjem koncentracije tj. parcijalnog tlaka pare na temperaturi 120 °C, dok je pri višim temperaturama impedancija padala eksponencijalno. Takav je senzor također uspješno prepoznao etanol i metanol, dok je kod vodene pare senzor pokazao odličnu primjenu u određivanju postotka vlažnosti zraka u slučaju kada ona iznosi manje od 10% na niskim temperaturama što komercijalni senzori ne mogu detektirati. Prednosti ovakvih kemijskih senzora leže u činjenici da ih je vrlo lako proizvesti te se vrlo dobro ponašaju u slučajevima niskih temperatura te niskih koncentracija kada ostali senzori takvo što nisu u stanju detektirati. Takvi kemijski MOF senzori bazirani na impedancijskoj spektroskopiji su još uvijek u samom početku razvoja te se u budućnosti tek može očekivati njihova široka primjena koja zasigurno neće izostati.

#### 2.2.7. Elektromehanički senzori

Elektromehanički uređaji poput kvarcne mikrovage (QCM), senzora površinskih akustičnih valova (SAW) te senzornih mikronosača (MCL) su izvrsni početni uređaji za primjenu MOF-ova kao kemijskih senzora. Iako im se mehanizmi prijenosa te detekcije signala razlikuju, u principu svaka detekcija signala zahtjeva adsorpciju analita na površinu senzora. Moguće je postići visok stupanj osjetljivosti senzora do čak femtogramske razine.

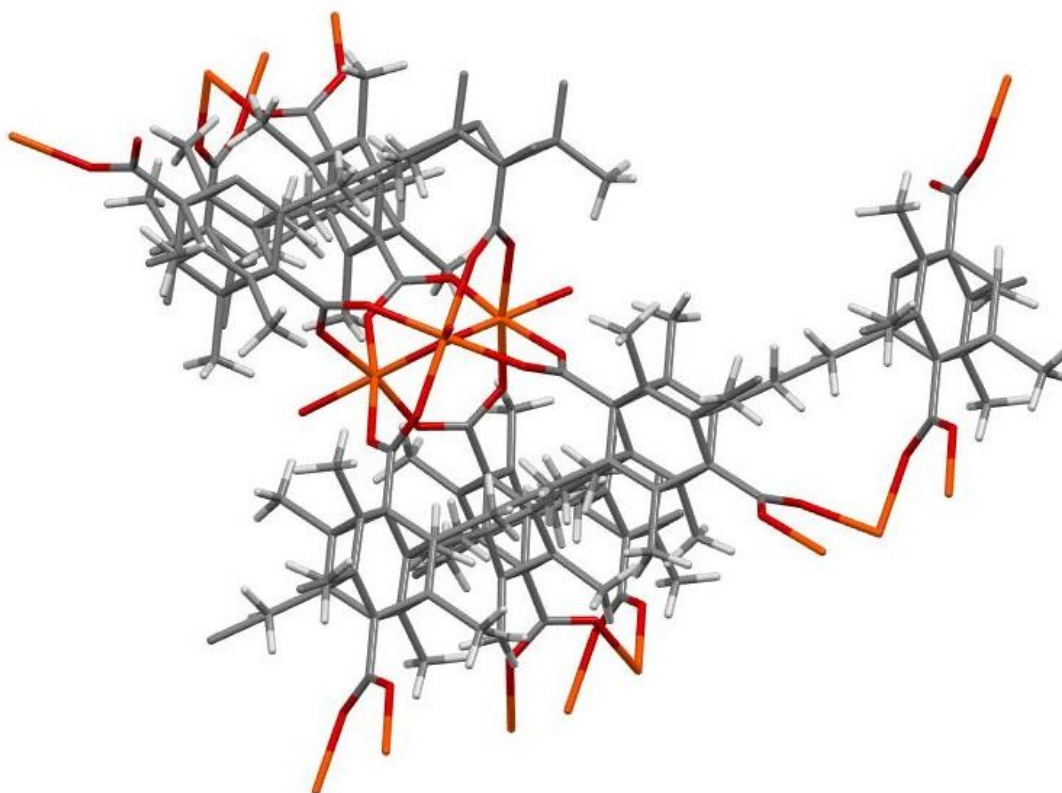
Kvarcne mikrovage detektiraju analite na načine da osjete male promjene u frekvenciji rezonantnog vibriranja okomito na površinu kvarcnog kristala. U usporedbi s ostalim metodama detekcije baziranim na promjeni mase, detekcija kvarcnih mikrovaga nije značajno uspješna. S obzirom da se većina malih molekula ne veže na kvarcnu površinu, neophodno je postojanje premaza koji pojačava osjetljivost i selektivnost takvih senzora, a MOF tanki filmovi se vrlo jednostavno mogu nanijeti na površinu senzora iz razloga što kvarcna površina senzora osigurava specifična mjesta za vezivanje linkera te metalnih iona iz MOF-ova. Mnogi MOF-ovi su odlični senzori za detekciju i određivanje vlažnosti zraka iz razloga što posjeduju velike pore i velike površine na koje se mogu neke od konvencionalnih senzora spojiti u tzv. spregnute sustave. Štoviše, regeneracija takvih MOF-ova s obzirom na njihovu termičku stabilnost nije



zahtjevana i sastoji se u jednostavnom zagrijavanju, pri čemu voda napušta pore te se senzor ponovno regenerira. Tako su E. Biemmi i suradnici<sup>37</sup> uspjeli potaknuti rast MOF-a Cu-1,3,5-benzotrikarboksilat (Cu-BTC) na funkcionalnim QCM – Au elektrodama kako bi dokazali adsorptivna svojstva takvih MOF-ova direktnim mjerenjem s QCM-ovima. To se očitivalo na način da kada se takvom spregnutom sustavu dodala voda, QCM senzor je pokazao kao rezultat pozitivnu promjenu mase, ukazujući pritom da MOF zaista u mreži sadrži vodu. Isto tako su O. Zybalyo i suradnici pomoću istog spregnutog sustava uspjeli izmjeriti konstantu difuzije za piridin koja je u usporedbi s rezultatima *ab initio* kvantnih računa bila gotovo identična što pokazuje određenu točnost i preciznost senzora.

Senzori površinskih akustičnih valova (SAW) su robusni uređaji koji se koriste isključivo kao kemijski senzori na način da prate promjene u masi koje se dogode iz razloga što su vezani na MOF-ove koji kroz svoje pore, ovisno o tipu i vrsti, propuštaju ili brane ulazak nekim molekulama na način da se specifično detektira adsorpcija plinova mjerenjem pomaka u frekvenciji prolaska akustičnih valova paralelnih površini senzora stvorenih pomoću oscilatora vibrirajući između 25 – 500 MHz. D. B. Robinson i suradnici<sup>38</sup> su uspjeli napraviti takav detektor vlažnosti kod kojeg se spregnut sustav sastojao od SAW uređaja koji je bio prekriven s MOF-om Cu-BTC. Takav MOF film bio je direktno izgrađen na kvarcu koristeći metodu „sloj po sloj“ rasta MOF filma, a rezultati su pokazali tri puta bolji odgovor senzora na vlažnost zraka u odnosu na spregnut sustav MOF-a HKUST-1 na QCM-u.

Mikronosači (MCL) mogu detektirati molekule gosta-analite na dva različita načina: modifikacijom frekvencije oscilacije mikronosača kao rezultata promjene mase (dinamički način) te svijanjem „ruke“ mikronosača (statički način). U oba slučaja MOF filmovi imaju veliku dodirnu površinu koja se ponaša kao materijal koji prikuplja inače niske koncentracije analita. U dinamičkom načinu, promjene frekvencije oscilacije u senzoru su detektirane optički, dok u statičkom načinu, adsorpcija molekula stvara naprezanje na premazu filma, uzrokujući promjenu položaja tzv. ruke mikronosača što se lako može očitati optički ili korištenjem piezootpornog senzora. Strukturna fleksibilnost MOF-ova je glavna prednost u takvoj MCL kemijskoj detekciji jer čak i male promjene u dimenzijama i strukturi jedinične ćelije mogu biti uzrok velikih naprezanja na površini između mikronosača te MOF filma što kasnije može biti detektirano upravo MCL senzorom baziranim na statičkom načinu.



Slika 11. Prikaz fragmenta strukture MOF-a MIL-88.<sup>39</sup>

H. Kitagawa i suradnici<sup>39</sup> su pokazali kako su velike promjene u jediničnim ćelijama stvarno moguće što je vidljivo na primjeru MOF-a MIL-88 (željezo(III) dikarboksilati) prikazanog na slici 11. Promjena u jediničnoj ćeliji iznosi 23% nakon uklanjanja molekule-gosta, dok kod sustava Cu-BTC uklanjanje koordiniranih molekula vode uzrokuje strukturne promjene na MOF-u i smanje se dimenzije za samo 0,12 Å što ukazuje kako je ponašanje svakog sustava jedinstveno i neovisno o drugim sustavima.<sup>40</sup>

### 2.3. Zaključak

MOF senzori pokazuju odličan potencijal za detektiranje raznih organskih molekula te iona, ali još uvijek postoji mnogo nepoznatih činjenica čije otkriće u budućnosti bi moglo poboljšati te unaprijediti cijeli niz senzora. Mnoge od metoda, uključujući interferometriju, koloidne kristale, LSPR, QSM, SAM te senzore temeljene na mikronosačima mogu biti primjenjene na bilo kojem MOF sustavu bez obzira na svojstva pojedinih sustava. MOF materijali se sve lakše i selektivnije proizvode što je posljedica otkrića mnogih novih metoda sinteze MOF-ova.

Usprkos svim postignućima, još uvijek nije moguće postići visoku selektivnost pri detekciji mnogih analita. Za sada se visoka razina selektivnosti postiže samo dizajnom veličine i oblika MOF senzora. Bolji pristup dizajnu MOF-ova leži u činjenici kako je prije same sinteze potrebno napraviti cijeli niz računalnih analiza kako bi se utvrdio odnos metalnih iona te molekula linkera kao i odnos metaloorganske mreže i molekule gosta. Povezanost detekcije senzora baziranih na MOF-ovima s raznim drugim metodama detekcije poput vibracijske spektroskopije ili neke druge analitičke metode mogla bi osigurati takvu razinu detekcije u kojoj će postojati tzv. sustav otiska prsta tj. postojanja visoke specifičnosti za svaku pojedinu molekulu ili grupu molekula.

## 2.4. Popis kratica s objašnjenjem

BDC	benzendikarboksilat
bdc	benzendikarboksilat
bpdc	4,4'-difenilkarboksilat
bpee	1,2-bipiridineten
bptc	4,4'-bipiridin-2,6,2',6'-tetrakarboksilat
bpy	4,4'-bipiridin
BTC	benzentrikarboksilat
btc	benzentrikarboksilat
DMA	N,N'-dimetilacetamid
DMF	N,N'-dimetilformamid
DMSO	dimetil sulfoksid
DNT	2,4-dinitrotoluen
dpNDI	N,N'-di(4-piridin)-1,4,5,8-naftalendiimid
H <sub>3</sub> TATB	1,3,5-tribenzojeva kiselina
HKUST	Sveučilište znanosti i tehnologije u Hong Kongu
LSPR	površinski lokalizirana plazmatska rezonancija
MCL	senzorni mikronosači
MOED	1-metil-4-([oksocikloheksadieniliden]etiliden)-1,4-dihidropiridin
MOF	metaloorganske mreže
QCM	kvarcne mikrovage
SAW	senzori površinskih akustičnih valova
SCC	silicijski koloidni kristali
SDC	fluorescentni stilbenski dikarboksilati
THF	tetrahidrofuran
TNT	2,4,6-trinitrotoluen
ZIFs	zeolitne imidazolne mreže

## § 3. Literaturna vrela

1. H. C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **112** (2012) 673.
2. [https://en.wikipedia.org/wiki/Metal-organic\\_framework](https://en.wikipedia.org/wiki/Metal-organic_framework), preuzeto 12.07.2016. pod public domain licencom
3. N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **112** (2012) 933.
4. B. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5962.
5. O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **378** (1995) 703.
6. S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **112** (2012) 970.
7. P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Ferey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **112** (2012) 1232.
8. <https://en.wikipedia.org/wiki/Zeolite>, preuzeto 12.07.2016. pod public domain licencom
9. M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **112** (2012) 675.
10. L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **112** (2012) 1105.
11. X. Lin, A. J. Blake, C. Wilson, X. Z. Sun, N. R. Champness, M. W. George, P. Hubberstey, R. Mokaya, M. J. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10745.
12. S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. J. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13519.
13. F. Ställmach, S. Gröger, V. Künzel, J. Kärger, O. M. Yaghi, M. Hesse, U. Müller, *Angew. Chem.* **45** (2006) 2123.
14. M. Wehring, J. Gascon, D. Dubbeldam, F. Kapteijn, R. Q. Snurr, F. J. Ställmach, *Phys. Chem. C.* **114** (2010) 10527.
15. S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **283** (1999) 1148.
16. G. Lu, J. T. J. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 7832.
17. J. A. Greathouse, N. W. Ockwig, L. J. Criscenti, T. R. Guilinger, P. Pohl, M. D. Allendorf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 12621.
18. P. L. Feng, J. V. Branson, K. Hattar, G. Vizkelethy, M. D. Allendorf, F. P. Soty, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*
19. O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schupbach, A. Terfort, S. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Nat. Mater.* **8** (2009) 481.
20. A. Demessence, P. Horcajada, C. Serre, C. Boissiere, D. Grosso, C. Sanchez, G. Ferrey, *Chem. Commun.* (2009) 7149.

21. A. Schoedel, C. Scherb, T. Bein, *Angew. Chem.* **49** (2010) 7225.
22. [https://en.wikipedia.org/wiki/Brooker%27s\\_merocyanine](https://en.wikipedia.org/wiki/Brooker%27s_merocyanine), preuzeto 12.07.2016. pod public domain licencom
23. H. Lee, S. H. Jung, W. S. Han, J. H. Moon, S. Kang, J. Y. Lee, J. H. Jung, S. Shinkai, *Chem.-Eur. J.* **17** (2011) 2823.
24. X. Zou, G. Zhu, I. J. Hewitt, F. Sun, S. Qiu, *Dalton Trans.* (2009) 3009.
25. J. Y. An, C. M. Shade, D. A. Chengelis-Czegán, S. Petoud, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 122.
26. S. Pramanik, C. Zheng, X. Zhang, T. J. Emge, J. J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 4153.
27. Y. Takashima, V. M. Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2** (2011) 168.
28. F. P. Doty, C. A. Bauer, A. J. Skulan, P. G. Grant, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **21** (2009) **95**
29. B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, J. L. Jorda, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem.* **49** (2009) 6476.
30. Q. Fang, G. Jin, Y. Ji, M. Xue, H. Yang, Y. Wang, S. Qiu, *Angew. Chem.* **46** (2007) 6638.
31. Y. K. Park, S. Choi, H. Kim, B. Won, K. Choi, J. Cho, J. Ahn, N. Won, S. Kim, D. Jung, *Angew. Chem.* **46** (2007) 8230.
32. <https://en.wikipedia.org/wiki/Fabry%E2%80%93interferometer>, preuzeto 12.07.2016. pod public domain licencom
33. G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 7832.
34. O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarnik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 15118.
35. G. Lu, O. K. Farha, L. E. Kreno, P. M. Schoenecker, K. S. Walton, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Adv. Mater.* **23** (2011) 4449.
36. S. Achmann, G. Hagen, J. Kita, I. M. Malkowsky, C. Kiener, R. Moos, *Sensors* **9** (2009) 1574.
37. E. Biemmi, A. Darga, N. Stock, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **114** (2008) 380.
38. A. L. Robinson, M. D. Allendorf, V. Stavilla, S. M. Thornberg, *Materials Research Society Proceedings* (2011)
39. S. Kitagawa, R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.* **251** (2007) 2490.
40. C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zna, P. L. Solari, K. O. Kongshaug, S. Bordiga, *Chem. Mater.* **18** (2006) 1337.