

مروری بر سنتز و کاربردهای نانوساختارهای متخلخل چارچوب‌های آلی-فلزی

امین علمداری^{۱*}، محسن صدرالدینی^۲

۱- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲- استادیار گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

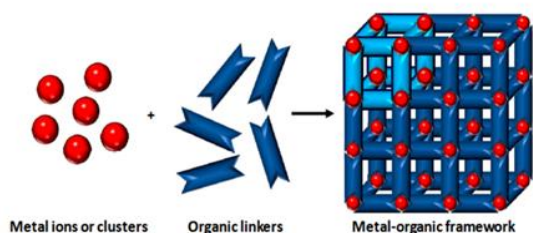
یون‌های فلزی یا خوشه‌های مرتبط با پیوندهای آلی برای ایجاد نانوساختارهای یک بعدی، چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) نامیده می‌شوند. سنتز شبکه‌ای، MOFهایی را با اجزای مشخص شده تشکیل می‌دهد که می‌تواند منجر به تشکیل بلورهایی با تخلخل بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی زیاد شود. با توجه به مساحت سطح ویژه وسیع‌تر، اندازه منافذ بزرگ، ماهیت بلوری و قابل تنظیم، MOF های متعددی به عنوان گزینه های بالقوه در زمینه‌های مختلفی مانند ذخیره سازی و تحویل گاز، ذخیره انرژی، کاتالیزور و سنجش شیمیایی/زیستی استفاده شده‌اند. این مقاله، مروری بر طبقه بندی MOF ها، روش‌های سنتز MOF ها، پارامترهای تاثیرگذار بر سنتز و کاربردهای آنها را ارائه می‌دهد. انواع مختلف چارچوب‌های آلی - فلزی مانند چارچوب‌های ایزوشبکه‌ای، چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولات، شبکه‌های هماهنگی متخلخل و موسسه مواد Lavoisier بررسی می‌شوند. روش‌های مختلف سنتز MOF ها شامل سنتز مایکروویو، الکتروشیمیایی، حلال گرمایی، مکانیکی-شیمیایی و سونوشیمیایی و پارامترهای موثر بر سنتز شامل انتخاب لیگاند‌های آلی، نمک فلز، نسبت مولی پیش سازها، pH، حلال و دما می‌باشد. تحقیقات در زمینه MOFs هم در دانشگاه و هم در صنعت به سرعت در حال گسترش است.

واژه‌های کلیدی: چارچوب آلی-فلزی، یون فلزی، پیوند دهنده، سنتز، کاربردها.

ایمیل نویسنده مسئول: a.alamdari@urmia.ac.ir

۱-مقدمه

دارند و از طریق ایجاد هماهنگی میان یون‌های فلزی و پیوند دهنده‌های آلی طراحی می‌شوند [۴]. نفوذپذیری نتیجه یک واحد آلی گسترده است که یک ناحیه ذخیره سازی بسیار زیاد و مکان‌های جذب بی شماری را ارائه می‌دهد [۵]. شکل ۱ تشکیل ساختار چارچوب آلی-فلزی را نشان می‌دهد.



شکل ۱. تشکیل ساختار MOF با پیوندهای شیمیایی بین یون‌های فلزی به عنوان گره و مولکول آلی به عنوان پیوند دهنده [۶].

چارچوب‌های آلی-فلزی شامل اجزای آلی و معدنی هستند. اجزای آلی (لیگاندهای پل‌کننده/رابطه‌ها) شامل یک باز مزدوج از یک اسید کربوکسیلیک یا آنیون‌ها مانند ترکیبات فسفر آلی، نمک‌های اسید سولفونیک، ترکیبات هتروسیکلیک، آمین‌ها، فسفات‌ها، کربوکسیلات‌ها و سولفونات‌ها هستند. عناصر غیرآلی، یون‌ها یا خوشه‌های فلزی هستند که به آن‌ها واحدهای ساختمانی ثانویه می‌گویند [۷]. از جمله این یون‌های

چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) توسط تشکیل پیوندهای شیمیایی بین لیگاند‌های آلی به عنوان پیوند دهنده‌ها و یون‌های فلزی به عنوان گره‌ها که منجر به تولید ساختارهای شبکه‌ای بلوری تناوبی می‌شوند، تولید می‌شوند. این چارچوب‌ها، تخلخل و سطح ویژه بالایی دارند که این ویژگی‌ها باعث ارتقای کاربردهای آن‌ها در زمینه‌های مختلف علوم و فناوری شده است [۱]. در سال‌های اخیر، مواد جاذب، زئولیت‌ها و چارچوب‌های آلی-فلزی توجه زیادی را در علوم شیمیایی برای کاربردهای مختلفی از جمله انرژی، حسگرها و ذخیره‌سازی گاز جلب کرده‌اند. یکی از ویژگی‌های شاخص آن‌ها خاصیت تخلخل چارچوب است که اجازه می‌دهد ذرات به درون ساختار جاذب به خوبی جذب شوند [۲]. چارچوب‌های آلی-فلزی دارای سطح ویژه‌ای در محدوده ۵۰۰-۷۰۰ m²/g، ساختار انعطاف پذیر، تخلخل قابل تنظیم، عاملیت آلی متغیر و پایداری فیزیکی/حرارتی مناسبی هستند. این ویژگی‌ها باعث شده است که در مقایسه با جاذب‌های مرسوم کربن فعال و زئولیت‌ها برتری خاصی داشته باشند [۳]. چارچوب‌های آلی-فلزی به علت ساختار توخالی، سطوح ویژه داخلی برجسته‌ای

¹ Metal-organic frameworks

چارچوب‌های آلی-فلزی زمانی که با مواد خاصی مانند اکسیدهای فلزی، نقاط کوانتومی، مواد کربنی، مولکول‌ها، پلی اکسومتالات‌ها، پلیمرها و آنزیم‌ها ترکیب شوند، می‌توان نانوکامپوزیت‌های MOF را تهیه کرد که دارای تنوع عملکردی هستند. بسته به اجزای آن‌ها، MOF ها را می‌توان به دسته‌های مختلفی تقسیم کرد [۹].

۲-۱- چارچوب‌های ایزو شبکه‌ای

چارچوب‌های ایزو شبکه‌ای توسط واحد ساختمانی $[Zn_4O]^{6+}$ و گروهی از کربوکسیلات‌های آروماتیک سنتز می‌شوند. این گروه مواد بلوری ریز متخلخل هشت وجهی هستند. در سال‌های اخیر برای پیشرفت سنسورها از IRMOF-3 به وفور استفاده شده است. ژو و همکارانش نانوصفحات IRMOF-3 را با حساسیت و گزینش پذیری عالی نسبت به شناسایی ۲،۴،۶-تری نیتروفنول در فاضلاب سنتز کردند [۱۰].

۲-۲- چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولات (ZIFs)

چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی با استفاده از عناصر مختلفی که دارای الکترون‌های ظرفیت و مشتقات ایمیدازول هستند، سنتز می‌شوند. این چارچوب‌ها مواد ساختاری توپولوژیکی زئولیتی هستند. ZIF-8، ZIF-90، ZIF-L، ZIF-71، ZIF-67، ZIF-7 و غیره هستند [۹]. مواد ZIF-8 نسبت به سایر مواد این دسته ویژگی‌های برتری داشتند، از جمله: سمیت کمتر و اندازه منافذ بسیار زیاد [۱۱]. پان و همکاران ZIF-8 را برای تشخیص DNA HIV-1 طراحی کردند [۱۲].

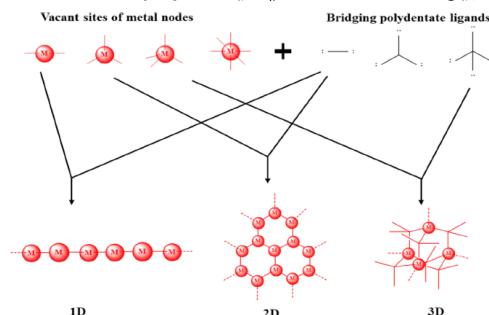
۲-۳- شبکه‌های هماهنگ متخلخل (PCNs)

این گروه شبکه‌های هماهنگ مواد متخلخل هشت وجهی هستند و توپولوژی حفره-قفص-حفره با ساختار سه بعدی دارند. برخی از PCN ها عبارتند از: PCN-224، PCN-333، PCN-222 و PCN-57 [۹]. چارچوب PCN-222 به طور گسترده در حسگرها استفاده می‌شود. لینگ و همکاران یک حسگر الکتروشیمیایی حساس برای تشخیص DNA با استفاده از PCN-222 سنتز کردند [۱۳].

۲-۴- موسسه مواد Lavoisier

مؤسسه مواد Lavoisier چارچوب آلی-فلزی با استفاده از عناصر مختلفی که دارای الکترون‌های ظرفیت و یک ترکیب آلی حاوی دو گروه عاملی کربوکسیلیک هستند، سنتز کردند. انواع مختلف این دسته عبارتند از: MIL-100، MIL-53، MIL-88 و MIL-125 [۹]. ژانگ و همکاران MIL-101(Cr) را از طریق یک رویکرد سنتز گرمایی برای ساخت سنسورهای مقاوم در برابر رطوبت با حساسیت بالا آماده کردند [۱۴]. کامپوزیت‌های MIL به عنوان حسگرهای شیمیایی برای تثبیت پروتئین‌ها و سایر اجزاء مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵]. نکته مهم این است که MIL ها چندین ویژگی منحصر به فرد

فلزی می‌توان به Cd^{2+} ، Zn^{2+} ، Mg^{2+} ، Al^{3+} ، Cu^{2+} ، Ca^{2+} ، Fe^{3+} ، Ln^{3+} ، Zr^{4+} ، Co^{2+} و Ti^{4+} اشاره کرد [۸]. نشان داده شده است که MOF ها شامل اشکال مختلفی هستند، از جمله مثلث-هایی با سه نقطه، چرخ‌های مربعی با چهار نقطه، منشورهای مثلثی با شش نقطه و هشت وجهی با شش نقطه (شکل ۲). لیگاندها به یون فلزی با بیش از یک موقعیت حساس یا خالی پاسخ می‌دهند. چارچوب نهایی هم از طریق یون فلزی و هم از طریق واحد ساختمان اولیه ایجاد می‌شود [۲].



شکل ۲. MOF ها با گره‌های فلزی مختلف و پیوند دهنده‌های آلی [۸].

فضاهای عظیم چارچوب‌های آلی-فلزی ممکن است باعث بهبود ساختارهای متقابل شود. به این ترتیب، جلوگیری از نفوذ متقابل با انتخاب معقول واحدهای ساختمانی ضروری است. اندازه منافذ مناسب و آرایش حفره فضایی را می‌توان با انتخاب دقیق فلز مرکزی و پیوندهای آلی و از طریق تغییر شرایط سنتز مدیریت کرد. چارچوب‌های آلی-فلزی با روش‌های مختلفی مانند حلال گرمایی، به کمک مایکروویو، فراصوت، مکانیکی شیمیایی، الکتروشیمیایی، یون گرمایی و فرایند سونوشیمیایی تهیه می‌شوند. تخلخل عظیم چارچوب‌های آلی-فلزی امکان استفاده از آن‌ها را در جداسازی و جذب مولکول‌های گازی، میکروالکترونیک، کاتالیست، اپتیک، بیوراکتورها، دارورسانی و غیره امکان پذیر می‌سازد. ترکیب چارچوب‌های آلی-فلزی با نانوذرات عملی بوده و منجر به تولید مواد نانوکامپوزیتی جدید با ویژگی‌ها و کاربردهای استثنایی می‌شود. چارچوب‌های آلی-فلزی نانوکامپوزیتی دارای تنوع شیمیایی و ساختاری مختلف، ظرفیت بارگذاری بیش از حد و تجزیه پذیری بالا هستند؛ بنابراین، برای نانوداروهای سنتی مفید هستند [۲].

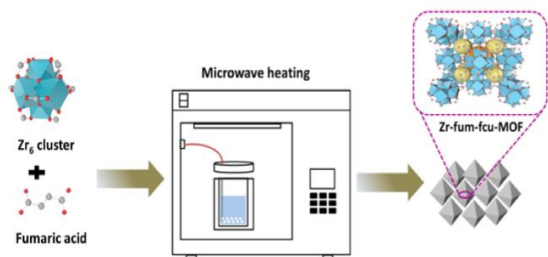
در این مقاله، تاریخچه‌ای از MOF ها، طبقه بندی آن‌ها، نامگذاری MOF ها، روش‌های سنتز و عوامل گوناگون تأثیرگذار بر آن ارائه شده است. علاوه بر آن، کاربردهای بالقوه آن‌ها در زمینه‌های مختلفی مانند ذخیره سازی گازها، زیست پزشکی، الکتروشیمیایی، تصفیه آب، کاتالیست و حذف آلاینده‌ها مورد بحث قرار گرفته است.

۲- دسته بندی چارچوب‌های آلی-فلزی

می‌شوند. در طی چند دهه گذشته، روش‌های متفاوتی تکامل یافته و برای آماده‌سازی MOFها اعمال شده‌اند. این روش‌ها عبارتند از: سنتز به کمک مایکروویو، الکتروشیمیایی، حلال گرمایی، مکانیکی-شیمیایی و سونوشیمیایی [۱۷].

۳-۱- روش سنتز به کمک مایکروویو

روش به کمک مایکروویو به طور گسترده‌ای برای سنتز سریع MOF تحت شرایط سنتز گرمایی استفاده می‌شود. با کمک فرآیند مایکروویو، ذرات فلزی و اکسیدی تولید می‌شوند [۱۸]. این روش، یک روش کارآمد برای گرم کردن است و از تعامل میان امواج الکترومغناطیسی و بارهای متحرک حلال، مانند یون‌ها یا مولکول‌های حلال قطبی ناشی می‌شود. این رویکرد به طور گسترده برای تهیه اکسیدهای فلزی در اندازه نانو استفاده شده است [۱۹]. برای طراحی بلورهای فلزی در اندازه نانو، دمای محلول را می‌توان از طریق مایکروویو برای ۲۴ ساعت یا بیشتر افزایش داد (شکل ۳). در این روش، یک مخلوط سوپسترا با یک حلال مناسب در ظرف تفلونی قرار داده می‌شود و ظرف تحت دما و زمان مناسب در مایکروویو قرار می‌گیرد. وظیفه مایکروویو تبدیل انرژی الکترومغناطیسی به انرژی گرمایی است که در آن گشتاور دوقطبی دائمی مولکول‌ها با یک میدان خارجی اعمال شده در ارتباط است که به سرعت مخلوط مایع را گرم می‌کند [۲۰]. مولکول‌های قطبی در یک مخلوط سوپسترا تلاش می‌کنند خود را در یک میدان الکترومغناطیسی و یک میدان نوسانی تراز کنند و در نتیجه جهت خود را برای همیشه تغییر دهند. اعمال فرکانس مناسب باعث برخورد مولکول‌ها و افزایش دما و انرژی جنبشی سیستم می‌شود. با توجه به برهمکنش مستقیم تابش با محلول یا واکنش دهنده، روش گرمایشی به ویژه از نظر انرژی کارآمد است. باید به نوع حلال و انرژی ورودی توجه شود تا اندازه نانوبلورها یکنواخت شود [۲۱]. مایکروویوها با فرکانس‌های بین ۳۰۰ تا ۳۰۰۰۰۰ مگاهرتز می‌توانند استفاده شوند [۱۹]. سنتز MOF به کمک مایکروویو عمده‌تاً برای تبلور سریع و تشکیل محصولات نانومقیاس برای افزایش خلوص محصول برای سنتز خاص پلی مورف‌ها استفاده می‌شود [۲۱].



شکل ۳. سنتز ساختار MOF به کمک روش مایکروویو [۲۲].

مانند سطح فوق العاده بالا، منافذ یکنواخت و تخلخل دائمی را نشان می‌دهند و آن‌ها را به عنوان گزینه‌های ایده آل برای کاربردهای مختلف در علوم زیست پزشکی و محیط زیست می‌توان استفاده کرد. جدول ۱ انواع چارچوب‌های آلی-فلزی و اختصار نام آن‌ها را نشان می‌دهد.

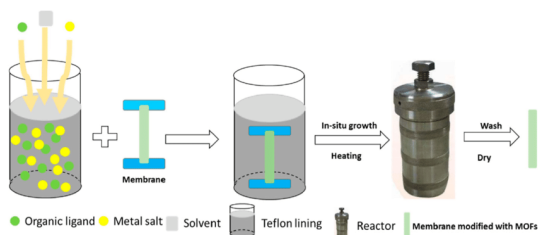
جدول ۱: MOFهای مختلف و اختصار آن‌ها [۱۶].

چارچوب آلی-فلزی	اختصار
MOF-2	MOF
MOF-5	
MOF-74	
MOF-101	
MOF-177	
MOF-235	
MOF-253	
UiO-66	University of Oslo
UiO-67	
UiO-68	
IRMOF-1	Isorecticular metal-organic frameworks
IRMOF-8	Zeolite imidazolate framework
ZIF-8	
ZIF-10	Materials Institute Lavoisier
MIL-53	
MIL-88	
MIL-100	
MIL-101	
MIL-125	Hong Kong University of Science and Technology
HKUST-1 (MOF-199)	
LIC-1	Institute of Chemistry
MOP-1	Metal organic polyhedral Coordination polymer with pillared layer framework
CPL-2	Fluorinated metal-organic framework
F-MOF-1	

۳- سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی

همانطور که پیشتر بحث شد، MOFها از دو جزء مهم تشکیل شده‌اند: یون فلزی و لیگاندهای آلی یا پل‌های پیوند دهنده. به طور کلی، MOFها با مخلوط کردن یون‌های فلزی با پیوند دهنده‌های آلی برای ایجاد مواد متخلخل و بلوری ایجاد

و تولوئن هستند. حلال‌های پروتیک شامل متانول، اتانول و حلال‌های مخلوط هستند. اگر در سنتز MOF از آب به عنوان حلال استفاده شود، به آن روش سنتز گرمایی می‌گویند [۲۶]. مخلوط به درون محفظه بسته برای چندین ساعت یا روز تحت دما و فشار بالا قرار می‌گیرد. ویال‌های شیشه‌ای در دمای پایین استفاده می‌شوند و اتوکلاو فولادی ضد زنگ با روکش تفلون برای دمای بالا (بیشتر از ۴۰۰ کلوین) در واکنش استفاده می‌شود (شکل ۵). سپس ظرف بسته در دمایی بیشتر از نقطه جوش حلال آپروتیک یا پروتیک حرارت داده می‌شود تا فشار بالاتری ایجاد شود [۲۵]. دما پارامتر اصلی این مخلوط واکنشی است و دو محدوده دما وجود دارد، یکی واکنش در حال انجام در یک ظرف بسته در دمایی بالاتر از نقطه جوش حلال تحت فشار خودزا که به آن واکنش حلال گرمایی گفته می‌شود و یک واکنش غیر حلال گرمایی در زیر یا در نقطه جوش حلال که تحت فشار محیط اتفاق می‌افتد [۲۷]. به علت فشار بالا، حلال به دمایی بالاتر از دمای جوش حرارت داده می‌شود و نمک ذوب می‌شود، سپس به انجام واکنش کمک می‌کند. همچنین، برای به دست آوردن یک بلور بزرگ با سطح داخلی بالا، تبلور آهسته از محلول مورد نیاز است.



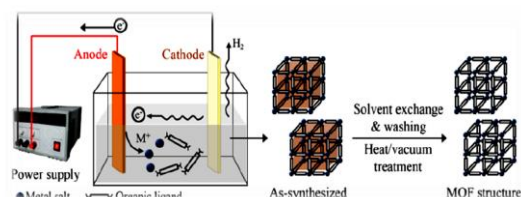
شکل ۵. سنتز ساختار MOF به روش حلال گرمایی مرسوم [۲۸].

۳-۴ روش مکانیکی-شیمیایی

روش مکانیکی-شیمیایی بر تعامل‌های میان جامدات متمرکز است که معمولاً در بیشتر موارد فقط با استفاده از انرژی مکانیکی شروع می‌شود. ترکیبی از یک نمک فلزی و یک لیگاند آلی در یک آسیاب گلوله‌ای با هاون در غیاب حلال آسیاب می‌شود. سپس، مخلوط آسیاب شده به آرامی حرارت داده می‌شود تا سایر ترکیبات فرار و آب که به عنوان یک محصول جانبی در مخلوط واکنش تشکیل می‌شود، تبخیر شوند [۱۷]. این واکنش در دمای اتاق وجود دارد و می‌توان از حلال‌های آلی اجتناب کرد. اولین سنتز MOF از طریق این رویکرد در سال ۲۰۰۶ گزارش شد [۲۹]. اخیراً این روش در مقیاس بزرگ برای آماده سازی انواع مختلفی از چارچوب‌های آلی-فلزی

۳-۲ روش الکتروشیمیایی

روش الکتروشیمیایی برای ساخت تعداد زیادی MOF استفاده شده است. HKUST-1 برای اولین بار در سال ۲۰۰۵ از طریق روش الکتروشیمیایی سنتز شد [۲۳]. هدف اصلی جداسازی آنیون‌هایی مانند کلرید، پرکلرات یا نیترات در طی فرآیند سنتز بوده و از تشکیل آنیون‌های خورنده (نیترات و کلرید) جلوگیری شده است. روش الکتروشیمیایی یک رویکرد شیمی سبز برای آماده سازی MOFs است. از آنجایی که سنتز در غیاب هر گونه نمک فلزی انجام می‌شود، از تشکیل آنیون‌های خورنده مانند نیترات و محصولات جانبی جلوگیری می‌شود و محیط رسوب را دوستدار محیط زیست می‌کند. جزء کلیدی این روش برای سنتز MOF این است که یون‌های فلزی از طریق یک روش الکتروشیمیایی به جای محلول نمک فلز مربوطه یا تولید این یون‌ها به دنبال واکنش فلز با اسید اضافه می‌شوند. در روش سنتز الکتروشیمیایی MOF ها از الکترون‌ها استفاده می‌شود. در روش الکتروشیمیایی از الکترون‌ها به عنوان منبعی از یون‌های فلزی استفاده می‌شود که از مخلوط واکنشی که شامل مولکول‌های آلی پیوند دهنده و الکترولیت است عبور می‌کند [۱۸]. الکتروود در محلولی که حاوی واحدهای اولیه سنتز و اغلب حاوی یک الکترولیت است قرار دارد. با اعمال ولتاژ مناسب، فلز الکتروود حل می‌شود و ذرات فلزی ضروری برای توسعه MOF ها در خارج از سطح الکتروود حضور می‌یابند. یون‌های فلزی فوراً با پیوند دهنده آلی موجود در محلول واکنش می‌دهند و MOF در نزدیکی سطح الکتروود سنتز می‌شود (شکل ۴). با استفاده از یک حلال پروتیک، فلز بر روی کاتد رسوب می‌کند. با این حال، گاز هیدروژن تولید می‌شود.



شکل ۴. سنتز ساختار MOF به روش الکتروشیمیایی [۲۴].

۳-۳ روش حلال گرمایی

روش حلال گرمایی به طور گسترده‌ای برای تهیه MOF ها استفاده شده است. این روش به دلیل سادگی، راحتی در استفاده، بلوری بودن ذرات و بازده بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این رویکرد، نمک‌های فلزی و لیگاندهای آلی در حلال‌های آلی پروتیک یا آپروتیک که شامل گروه‌های عاملی فراماید هستند، همزده می‌شوند [۲۵]. حلال‌های آپروتیک شامل DMA, DMSO, NMP, DMF, DEF

⁴ 1-methyl-2-pyrrolidone

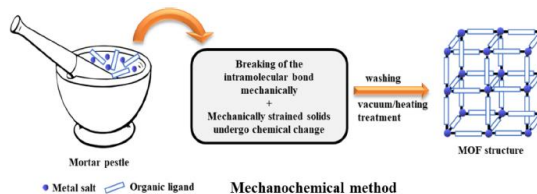
⁵ Dimethyl sulfoxide

⁶ Dimethylacetamide

² Diethylformamide

³ Dimethylformamide

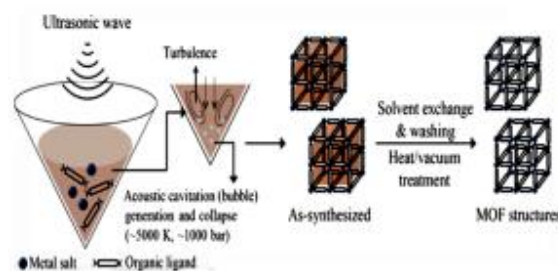
استفاده می‌شود. شکل ۶، سنتز MOF را به کمک روش مکانیکی-شیمیایی نشان می‌دهد.



شکل ۶. سنتز ساختار MOF به روش مکانیکی-شیمیایی [۸].

۳-۵- روش سونو شیمیایی

اخیراً از روش سونوشیمیایی برای سنتز سریع MOF ها استفاده شده است، زیرا زمان تبلور را از طریق فراتابش کاهش می‌دهد. در این روش از یک ارتعاش مکانیکی چرخه‌ای (از ۲۰ کیلوهرتز تا ۱۰ مگاهرتز) برای سنتز MOF استفاده می‌شود [۳۰]. در یک راکتور پیرکس سه دهانه با میله سونیکاتور و توان خروجی متغیر، مخلوطی از نمک فلزی و پیوند دهنده آلی بدون استفاده از خنک کننده خارجی اضافه می‌شود (شکل ۷) [۱۸]. عامل اصلی تأثیر کاویتاسیون بر روی مایع فراصوت است. کاویتاسیون نامی است برای ایجاد و فروپاشی حباب‌هایی که پس از فراصوت در محلول ایجاد می‌شوند. در این روش بلورهای بسیار ریز در دماهای بسیار بالا حدود ۴۰۰۰-۵۰۰۰ K و فشارهای بالای ۱۰۰۰ bar تولید می‌شوند. در سال ۲۰۰۸، فراصوت برای اولین بار برای سنتز MOF ها مورد استفاده قرار گرفت [۳۱]. جدول ۲ نمونه‌هایی از MOF های تهیه شده با روش‌های مختلف مصنوعی (روش‌های میکروویو، الکتروشیمیایی، حلال گرمایی، سنتز گرمایی، مکانیکی-شیمیایی و سونوشیمیایی) را نشان می‌دهد.



شکل ۷. سنتز ساختار MOF به روش سونوشیمیایی [۲۴].

جدول ۲: روش‌های مختلف سنتز (میکروویو، الکتروشیمیایی، حلال گرمایی، سنتز گرمایی، مکانیکی-شیمیایی و سونوشیمیایی) برای آماده سازی چارچوب‌های آلی-فلزی [۳۲].

روش	چارچوب آلی-فلزی	نمک فلزی	لیگاند آلی	شرایط واکنشی
مایکروویو	MIL-100(Fe)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H3BTC	
	Fe-MIL-53	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H3BTC	80 W, 5 min, 50 C
	Hf-UiO-66 & Zr-UiO-66	HfCl ₄ & ZrCl ₄	H3BTC	90 W, 3 min
الکتروشیمیایی	MOF-199	Cu electrode	H3BTC	Electrolyte: TBATF B, 12 V for 1.5 h
	Al-MIL-100	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	H3BTC	Electrolyte: KCl, 50 mA, 333.15 K
حلال گرمایی	Eu-MOF	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H3TAT AB	72 h, 120 C
	MOF-5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H2BDC	4 h, 120 C
سنتز گرمایی	NH ₂ -UiO-66	ZrCl ₄	2-amino terephthalic acid	24 h, 120C
	Cr-MIL-101	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	H2BDC	8 h, 220C
مکانیکی-شیمیایی	MOF-74	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H4dobdc	5 min
	MIL-78	Yttrium hydride	Terimesic acid	
سونوشیمیایی	MOF Zr-fum	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Fumaric acid	30 min
	[Zn ₂ (oba) ₂](bpy)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H2oba, bpy	60 min

۳-۷- سایر روش‌ها

همچنین، روش‌های دیگری مانند روش نفوذ، سنتز خشک کردن با اسپری، سنتز یون گرمایی و رسوب‌دهی شیمیایی بخار

بیشتری تولید می‌کند و می‌تواند به‌عنوان یک روش صنعتی برای تولید MOF استفاده شود [۲۳]. مشخص شده است که MOF‌های تولید شده توسط روش الکتروشیمیایی کیفیت پایین‌تری دارند، زیرا مولکول‌های پیوند دهنده و/یا نمک‌های هادی در زمان تبلور در حفرات قرار می‌گیرند [۲۴]. رطوبت چالش اصلی در سنتز MOF از طریق روش مکانیکی-شیمیایی است. تبلور منفرد و اندازه حفره کوچک‌تر از محدودیت‌های روش مکانیکی-شیمیایی است [۲۹]. سنتز سونوشیمیایی MOF یک روش سریع، دوستدار محیط زیست و اقتصادی از منظر مصرف انرژی بوده و در دمای اتاق انجام می‌شود [۳۱]. اخیراً، توجه ویژه‌ای به سنتز MOF توسط واکنش‌های سریع انجام شده است.

۴- پارامترهای موثر در سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی سنتز MOFs تحت تأثیر عوامل خارجی متعددی قرار می‌گیرد مانند انتخاب لیگاندهای آلی، نمک‌های یون فلزی، نسبت مولی، pH، حلال‌ها و دمای محیط واکنش.

۴-۱- انتخاب لیگاندهای آلی

لیگاندهای آلی را می‌توان بر اساس گروه‌های هماهنگ‌کننده آن‌ها به انواع مختلفی دسته‌بندی کرد از جمله پیوندهای مبتنی بر اسید کربوکسیلیک، پیوندهای هتروسیکلیک، فسفریل و سولفونیل حاوی نیتروژن، پیوند دهنده‌های سیانو و غیره. آن‌ها اغلب به‌عنوان پیوند دهنده‌های آلی چند منظوره انتخاب می‌شوند، زیرا دارای گره‌های هماهنگ‌کننده زیادی هستند تا به‌عنوان گیرنده‌های پیوند هیدروژن و اهدا کننده یون‌های فلزی عمل کنند که به انواع توپولوژی‌های ساختاری اجازه می‌دهد تا ساختارهای MOF را ایجاد کنند [۳۷]. پیوندهای هتروسیکلیک که حاوی اتم نیتروژن هستند، الگوهای هماهنگ مشخصی دارند که ظرفیت ترکیب هدف را برای کنترل ساختاری افزایش می‌دهد [۳۸]. یکی از روش‌های معمول برای تولید شبکه‌های با ابعاد بالاتر، گسترش کمپلکس‌های کربوکسیلات فلزی با لیگاند پل‌کننده است. علاوه بر این، ساختار MOFs ممکن است به طور قابل توجهی تحت تأثیر موضعی ایزومری لیگاندها با گروه‌های هماهنگی مشابه اما در مکان‌های مختلف قرار گیرد. به‌عنوان مثال، اسیدهای دی کربوکسیلیک آروماتیک H_2IPA و H_2TPA هر دو تمایل به اتصال دارند و در کنترل مجموعه ساختاری MOF‌ها نقش دارند [۳۹]. پیوند دهنده L با این دو پیوند دهنده ترکیب شده و به ترتیب، کمپلکس‌های $\{Zn(L)(IPA)\}_n$ و $\{Zn(L)-\}$ تشکیل می‌دهند (با استفاده از روش حلال گرمایی). پیوند دهنده H_2IPA با L ترکیب می‌شود و زنجیره‌های ۱ بعدی $\{Zn(L)(IPA)\}_n$ را تشکیل می‌دهد و H_2TPA جایگزین می‌شود که ساختار سه بعدی $\{Zn(L)(TPA)\}_n$ را تشکیل می‌دهد.

(CVD) برای سنتز MOFs استفاده شده است [۳۳]. در روش خشک کردن با اسپری، اتمیزه کردن محلولی متشکل از پیش سازهای MOF به یک اسپری میکرو قطره با استفاده از یک نازل انجام می‌شود. این فرآیند یک یا چند محلول را در نازل داخلی با سرعت معین تزریق می‌کند. نازل بیرونی، هوا یا نیتروژن را با سرعت ثابت دیگری فشرده می‌کند. سپس هر قطره اتمیزه شده در دمای خاصی از طریق گاز گرم می‌شود و شروع به تبخیر می‌کند. تبخیر حلال، غلظت پیش ماده را تا زمانی که ذرات بزرگ MOF شروع به تشکیل کنند، افزایش می‌دهد [۳۳]. روش نفوذ به دو فاز تقسیم می‌شود: (۱) فاز گاز و (ب) نفوذ فاز مایع/ژل. در این روش نفوذ یکی از واکنش دهنده‌ها کنترل کننده سرعت واکنش است. نفوذ فاز گاز شامل یک محلول لیگاند آلی با نقطه جوش کم است که به‌عنوان حلال استفاده می‌شود. در نفوذ فاز مایع، یون فلزی و لیگاند آلی در حلال‌های غیر قابل امتزاج حل می‌شوند. در روش نفوذ فاز ژل، یون فلزی و لیگاند آلی در یک ماده ژل پراکنده شده و تبلور شروع می‌شود. این روش اغلب در شرایط ملایم انجام می‌شود، اما واکنش زمان‌بر است [۲۶]. در سنتز یون گرمایی، یک مایع یونی به‌عنوان حلال و هم عامل هدایت کننده ساختار عمل می‌کند. از یک مایع یونی به‌عنوان گروه توازن بار، قالب ساختار یا محیط واکنشی استفاده می‌شود؛ بنابراین، روش یون گرمایی یک محیط یونی خالص را ایجاد می‌کند. خصوصیات فیزیکی-شیمیایی MOF‌ها می‌تواند توسط تغییر ترکیب مایع یونی اندازه گیری شود. برخی از مزایای این روش عبارتند از: نقطه ذوب پایین‌تر و پایداری حرارتی خوب [۳۴]. روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی به‌عنوان یک روش عاری از حلال شناخته می‌شود و به‌عنوان یک ماده بلوری در صنعت نیمه هادی‌ها استفاده می‌شود. این روش دو مرحله دارد: در اولین مرحله، ترسیب لایه اتمی از طریق پیش سازهای فلز تبخیر شده و اکسیژن یا آب یک فیلم نازک اکسید فلزی را ایجاد می‌کند و در دومین مرحله منابع لیگاند تبخیر شده معرفی می‌شوند تا فیلم اکسید فلزی منتقل شود و بلورها شروع به تشکیل کنند [۳۵].

۸-۳- مقایسه روش‌های سنتز

هر روش سنتز محاسن و معایبی دارد. روش حلال گرمایی یک روش سنتز تک مرحله‌ای است که منجر به بلورینگی منفرد در دمای متوسط می‌شود [۲۵]. از طرف دیگر، این روش زمان‌بر است و به حلال زیادی نیاز دارد و اسید به‌عنوان محصول جانبی تولید می‌شود [۲۷]. در روش مایکروویو، MOF با مورفولوژی یکسان توسط تبلور سریع در زمان کوتاهی تولید می‌شود و بازده و خلوص بالایی دارد. کنترل توان تابش یک چالش بزرگ در این روش به شمار می‌رود. دما و زمان واکنش نیز از محدودیت‌های روش کمکی مایکروویو هستند [۱۸]. روش الکتروشیمیایی در مقایسه با فرآیند ناپیوسته جامدات

۴-۲- نمک فلزی

انتخاب نمک فلزی نقش مهمی در سنتز ساختارهای MOF ایفا می‌کند. نمک‌های مورد استفاده به‌عنوان منابع فلزی را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: نمک‌های اسید معدنی و نمک‌های اسید آلی. بیشتر نمک‌های معدنی مورد استفاده کربنات‌ها، سولفات‌ها، نیترات‌ها، استات‌ها و مشتقات آن‌ها هستند [۴۰]. به‌عنوان مثال، $[Cu_3(btc)_2]$ با استفاده از دو نمک فلزی مختلف H_3BTC و $Cu(NO_3)_2$ و $Cu(OAc)_2$ به‌عنوان پیوند دهنده آلی تهیه شد. نتایج نشان داد که $Cu(OAc)_2$ برای تهیه $[Cu_3(btc)_2]$ با مساحت سطح بالا مطلوب بود [۴۱]. علاوه بر آن، با تنظیم یون‌های فلزی و حالت‌های هماهنگی لیگاندهای آلی، می‌توان توپولوژی MOF‌ها را پیش‌بینی کرد. همچنین، پایداری MOF به طور کلی با حضور یون‌های فلزی متعدد که توسط لیگاندهای هماهنگ کننده مختلف به هم متصل می‌شوند، بهبود می‌یابد. یون‌های فلزی به‌عنوان گره ساختمانی MOF عمل می‌کنند و از طریق هماهنگی هندسه خود تأثیر مستقیمی بر ساختار MOF دارند.

۴-۳- نسبت مولی پیش سازها

در سنتز MOF‌ها، غلظت (نسبت مولی) پیش سازها نیز عامل مهمی است. لیو و همکارانش با استفاده از $CoCl_2$ و $btze$ اثر نسبت مولی فلز به پیوند دهنده را بر ساختار MOF سنتز شده بررسی کردند [۴۲]. نتایج نشان داد مواد اولیه با نسبت مولی $Co(II)/btze$ ۱:۱ یا ۱:۱/۵، MOF دوبعدی $[Co(btze)_2(SCN)_2]n$ را تشکیل می‌دهند. هنگامی که آن‌ها از نسبت مولی ۱:۲ یا بیشتر از پیوند $btze$ استفاده کردند، یک ساختار MOF سه بعدی $[Co(btze)_2(SCN)_2]n$ ایجاد شد.

۴-۴- pH

تغییر pH یکی از عوامل مهم در سنتز است. با افزایش مقدار pH، پیونددهنده به میزان بیشتری پروتونه می‌شود. به‌عنوان مثال، با افزایش pH، یون Al^{3+} با گروه‌های ۴، ۶ و ۸- $COOH$ هماهنگ می‌شود و MIL-121 (pH 1.4)، MIL-118 (در pH 2) و MIL-120 (در pH 12.2) تولید می‌کند [۴۳]. رنگ ترکیبات MOF به pH محیط واکنش نیز بستگی دارد. لو و همکاران، از طریق کار تجربی خود، سه چارچوب $Co-MOF$ ، یعنی $[Co_2(L')(HBTC)_2 \cdot 2(H_2O)]$ ، $[Co_3(L')_2(BTC)_2 \cdot 4H_2O]$ و $[Co_2(L')(BTC)_2 \cdot 2H_2O]$ (۱)، $[Co_2(L')(BTC)_2 \cdot 2H_2O]$ (۲)، و $[Co_2(L')(BTC)_2 \cdot 2H_2O]$ (۳) را سنتز کردند که ساختارها و رنگ‌های مختلف با تغییر pH داشتند را سنتز کردند [۴۴].

۴-۵- حلال

حلال نقش مهمی در سنتز MOF‌ها و همچنین در تعیین مورفولوژی MOF‌ها دارد. حلال‌ها از طریق یون‌های فلزی

به‌عنوان یک عامل جهت دهنده ساختار هماهنگ می‌شوند. با توجه به این موضوع، حلال‌هایی با ماهیت قطبی و نقطه جوش بالاتر به‌طور گسترده در سنتز MOF استفاده می‌شوند. به‌طور کلی از حلال‌هایی مانند DMA، DMSO، DMF، DEF، استون، الکل، استونیتریل و غیره استفاده می‌شود [۴۵]. فرآیند آماده‌سازی MOF به دلیل حلالیت، قطبیت حلال و رفتار پروتولیز لیگاند آلی تحت تأثیر محیط واکنش قرار می‌گیرد. حلال‌های مختلف در شرایط واکنش یکسان مورفولوژی‌های متفاوتی را ارائه می‌دهند [۱۷].

۴-۶- دما

دما یکی دیگر از عوامل ضروری است که بر ویژگی‌های MOF‌های سنتز شده تأثیر می‌گذارد. به دلیل حلالیت خوب واکنش‌دهنده و تولید بلورهای بزرگ، این ماده در دماهای بالا ماهیت تبلور بالایی از خود نشان می‌دهد. دمای مخلوط واکنش تحت تأثیر نرخ هسته و رشد بلور است. با تغییر دمای واکنش، مورفولوژی MOF به‌طور قابل‌توجهی تغییر می‌کند که به فرد اجازه می‌دهد، از آن‌ها برای کاربردهای مختلف استفاده کند [۱۷]. برنینی و همکارانش پایداری حرارتی MOF‌های ساکسینیت-Ho آماده‌شده با روش سنتز گرمایی را در دماهای بالاتر و دمای اتاق بررسی کردند، نتایج نشان داد که MOF ساکسینیت-Ho آماده‌شده به کمک روش سنتز گرمایی از نظر حرارتی پایداری از MOF سوکسینات-Ho آماده‌شده در دمای اتاق است [۴۶].

۵- کاربردهای MOF‌ها

در MOF‌ها، سه ویژگی وجود دارد که به‌طور هم‌زمان عمل می‌کنند: ماهیت بلوری، تخلخل و وجود برهمکنش قوی فلز-لیگاند. ترکیبی نادر از این ویژگی‌ها، MOF‌ها را به یک دسته استثنایی از مواد تبدیل می‌کند. مساحت سطح بالا، چگالی کم، انعطاف‌پذیری ساختاری و عملکرد قابل تنظیم منافذ MOF‌ها باعث می‌شود آن‌ها در طیف وسیعی از کاربردهای مورد نظر مانند ذخیره‌سازی و تحویل گاز، دارورسانی، باتری‌های قابل شارژ، ابر خازن‌ها، غشاهای جداسازی، کاتالیست، حسگر و ... مفید باشند.

۵-۱- ذخیره‌سازی گاز

هیدروژن به عنوان ماده اولیه در طیف وسیعی از فرآیندهای شیمیایی، پتروشیمی و متالورژیکی، تولید آمونیاک و سایر محصولات شیمیایی مانند آمین استفاده می‌شود [۴۷]. استفاده از هیدروژن به عنوان یک انرژی پاک می‌تواند تا حد زیادی انتشار دی اکسیدکربن را که یکی از مهمترین گازهای گلخانه‌ای است، کاهش دهد. هیدروژن، سوخت مورد علاقه آینده است و توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۴۸].

با توجه به ساختار منحصر به فرد MOF‌ها، کاربرد کلیدی ذخیره‌سازی گاز، به دلیل مساحت سطح بزرگ و عدم وجود حجم مرده است. کاربردهای هوشمند انرژی محور MOF‌ها

ثابت شده است. مواد فعال در ابعاد نانو که خواص مکانیکی و الکتریکی و سطح وسیعی دارند، به احتمال زیاد فضا را به سمت تشخیص نسل بعدی دستگاه ذخیره سازی انرژی سوق می دهند. برای تأمین اهداف مختلف ذخیره انرژی الکتروشیمیایی، تجزیه و تحلیل های بسیاری برای جستجوی روش های بهتر برای سنتز مواد انجام شده است [۵۵].

چارچوب های آلی - فلزی به عنوان مواد کاتدی، آندی و الکترولیت در باتری های لیتیوم-یون استفاده شده اند [۸].

۴-۵- تصفیه آب

حذف آلاینده ها از محیط قبل از تخلیه ضروری است. در بین روش ها، جذب سطحی به دلیل عملکرد ساده، مصرف انرژی کم و بازیابی آسان بهترین روش است [۵۶]. نشان داده شده است که یک MOF ساخته شده توسط یک یون فلزی و لیگاندها، عملکرد جداسازی غشایی ترجیحی را نشان می دهد. اشاره شده است که MOF می تواند گزینش پذیری را بر اساس اندازه منافذ افزایش دهد، در حالی که منافذ را می توان در یک سری وسیع از اشکال و اندازه های گونه های مهمان کنترل کرد [۵۷]. انواع مختلفی از MOF در دسترس هستند، اما شرط لازم برای استفاده از MOF در تصفیه فاضلاب و احیای آب، پایداری MOF ها در آب است. MOF هایی که به عنوان پرکننده برای غشاهای انتخاب می شوند حاوی ویژگی هایی هستند از جمله: دارای گزینش پذیری و نفوذپذیری بالاتری هستند، ساختار منفذی یکنواخت و قابل تنظیم دارند، میل ترکیبی بیشتری دارند و می توانند بازیافت شده و در برخی موارد به عنوان پرکننده مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

غشای میکروفیلتراسیون ترکیب شده با چارچوب آلی - فلزی به دلیل افزایش خواص غشا توسط چارچوب های آلی-فلزی به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرد. اخیراً یک غشای میکروفیلتراسیون دو لایه PTFE مبتنی بر ZIF-8 برای سنتز یک غشای ZIF-8/PTFE برای حذف ریزآلاینده ها از فاضلاب طراحی شده است. ظرفیت جذب حدود ۴۰ درصد افزایش یافت [۸].

بیشتر غشاهای اسمز معکوس تجاری در دسترس از ساختار TFC همراه با یک لایه انتخاب پذیر نازک از پلی آمید تشکیل می شوند. برای ارتقای فلاکس در غشاهای تجاری، چارچوب های آلی-فلزی به لایه پلی آمید افزوده شده اند. پینائو و همکارانش نانوذرات ZIF-8 را به عنوان پرکننده به لایه پلی آمید افزودند و عبورپذیری آب ۳ برابر نسبت به غشاهای TFC ارتقا یافت [۸].

۵-۵- کاربرد کاتالیستی

بیشتر واکنش های شیمیایی به دما و انرژی بالایی برای فعال- شدن نیاز دارند. دماهای بالا باعث غیرفعال شدن کاتالیست می شود [۵۸]. تبدیل آلکان های سبک به الفین هایی مانند اتیلن و پروپیلن در دو دهه اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۵۹]. الفین ها از طریق اصلاح بخار، هیدروژن

عبارتند از ذخیره سازی هیدروژن و متان، جذب دی اکسید کربن و جذب نیتروژن [۴۹]. هیدروژن مولکولی انرژی بیشتری نسبت به هر سوختی دارد. ذخیره و جابجایی گاز هیدروژن به دلیل چگالی بسیار کم انرژی به مقدار زیادی از فرآیندهای فشرده سازی و مایع سازی انرژی نیاز دارد. MOF ها به دلیل مساحت سطح بالا، نسبت سطح به حجم و ساختارهای شیمیایی قابل تنظیم توجه را به خود جلب می کنند [۵۰]. سیلندر گاز با ماده MOF می تواند هیدروژن بیشتری را در یک فشار مشخص در مقایسه با سیلندر گاز خالی ذخیره کند، زیرا مولکول هیدروژن بر روی سطح MOF جذب می شود.

از آنجایی که MOF ها حجم مرده ای ندارند، از دست دادن ظرفیت ذخیره سازی به عنوان نتیجه مسدود شدن فضا توسط یک حجم غیرقابل دسترسی وجود ندارد. هنگامی که هیدروژن در حالت گازی است، MOF ها مزایای بهینه ظرفیت ذخیره سازی را فراهم می کنند که در حالت مایع محدود می شود [۵۱]. به طور معمول، زمانی که دما کاهش و فشار افزایش می یابد، جذب افزایش می یابد (حداکثر ۳۰-۲۰ بار)، پس از این ظرفیت جذب کاهش می یابد.

گروه Férey ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن در چارچوب آلی- فلزی را به میزان ۳/۸ درصد وزنی گزارش کردند، چارچوب آلی- فلزی سنتز شده MIL-53 بود که با استفاده از نمک های آلومینیوم و ۱،۴-بنزن دی کربوکسیلیک اسید سنتز شد [۸].

۲-۵- زیست پزشکی

در دارورسانی، ارتقای یک سیستم دارورسانی مؤثر یکی از حوزه های تحقیقاتی غالب است که با استفاده از مواد حامل ایمن، نتیجه مطلوب را تضمین می کند [۵۲].

تا به امروز، تعداد زیادی از مواد انتقالی ظرفیت بارگیری داروی پایین، سمیت غیرقابل تحمل و مورفولوژی ناپایدار دارند. برای غلبه بر این مشکلات، MOF ها به عنوان حامل هایی برای انتقال محموله های بارگذاری شده به مکان های مدنظر مورد بررسی قرار گرفته اند، زیرا اندازه، ترکیب و سطح منافذ عملکرد آن ها قابل قبول است [۵۳]. MOF ها به عنوان مواد با قابلیت دارورسانی مزایایی دارند از جمله: (i) اندازه حفرات مناسب (ii) ظرفیت بارگیری بالای دارو (iii) چند کاربردی بودن با قابلیت مدیریت [۵۲].

گزارش شده است که MIL-53(Cr) و MIL-53(Fe) ایوپورفن (IBU) را تا ۱۷/۴ درصد بارگذاری کرده اند [۸].

۳-۵- الکتروشیمیایی

کامپوزیت های MOF دارای تعدادی کاربرد واضح در زمینه الکتروشیمیایی هستند، از جمله باتری ها، حسگرها، ابر خازن ها و کاتالیست [۵۴]. با توجه به تنوع MOF ها، کامپوزیت های آن ها می تواند ویژگی های MOF را بهبود بخشد و توسعه کاربردهای الکتروشیمیایی را تقویت کند. استفاده از نانو مواد برای ذخیره الکتروشیمیایی انرژی به عنوان یک راهبرد موفق

تحقیقات بنیادی مرتبط برای افزایش تنوع ساختاری MOFها و استفاده در انواع کاربردهای بالقوه اختصاص خواهد یافت. چارچوب‌های آلی-فلزی (نانو-MOFs) در مقیاس نانو به تازگی به دلیل کشف ویژگی‌های متعددی مانند تنوع ساختاری، مساحت سطح بالا و قابلیت طراحی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. علاوه بر این، نانو MOFها مزایای ویژه‌ای مانند سینتیک جذب/واجذب سریع، پایداری فیزیولوژیکی و دسترسی به قسمت‌های فعال داخلی را ارائه می‌دهند.

۷. منابع

- [1] Zhou H C, Long JR, Yaghi OM, Introduction to metalorganic frameworks. Chem. Rev. 2012; 112: 673 – 674. DOI:10.1021/cr300014x
- [2] Sharmin E, Zafar F, Introductory Chapter: metal-organic frameworks (MOFs). Metal-organic frameworks; InTech. 2016; 1 – 16; DOI: 10.5772/64797.
- [3] Butova VVE, Soldatov M A, Guda A A, Lomachenko KA, Lamberti C, Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. Russ. Chem. Rev. 2016; 85: 280. DOI:10.1070/RCR4554.
- [4] Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM, The chemistry and applications of metal-organic frameworks. Sci. 2013; 341: 1230444. DOI: 10.1126/science.1230444.
- [5] Lu W, Wei Z, Gu ZY, Liu TF, Park J, Park J, Tian J, Zhang M, Zhang Q, Gentle T, Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. Chem. Soc. Rev. 2014; 43: 5561–5593. DOI:https://doi.org/10.1039/C4CS00003J.
- [6] Carrasco S, Biosensors. Metal-Organic Frameworks for the Development of Biosensors: A Current Overview. 2018; 8: 92. https://doi.org/10.3390/bios8040092.
- [7] Almeida Paz FA, Klinowski J, Vilela S MF, Tome JPC, Cavaleiro JAS, Rocha J, Ligand design for functional metal-organic frameworks. Chem. Soc. Rev. 2012; 41: 1088–1110. https://doi.org/10.1039/C1CS15055C.

- [8] Yusuf VF, Malek NI, Kailasa SK, Review on Metal-Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. ACS Omega. 2022; 7: 44507–44531. doi: 10.1021/acsomega.2c05310.
- [9] Tong P, Liang J, Jiang X, Li J, Research progress on metalorganic framework composites in chemical sensors. Crit. Rev. Anal. Chem. 2020; 50: 376–392. doi: 10.1080/10408347.2019.1642732.

زدایی اتان، آبیگری اتانول و هیدروژن زدایی اکسایشی تولید می‌شوند [۶۰]. اتیلن و پروپیلن مواد خام مورد استفاده در تولید مواد پلاستیکی، پلیمرهای مصنوعی و طیف متنوعی از مواد شیمیایی هستند [۶۱]. شکست با بخار یک فرآیند تجاری، صنعتی و بالغ برای تولید اتیلن است [۶۲]. مارتین و همکارانش به کمک کاتالیست هیپریدی MOF-Zeolite الفین های سبک با بازده تولید بالاتر و دماهای واکنشی پایین تری تولید کردند [۶۳].

آنزیم‌ها به دلیل قابلیت میل ترکیبی شدید با ماده سوبسترا و بازده کاتالیستی زیاد پیچیده‌ترین مواد از نظر کاتالیستی به شمار می‌روند. کاربرد عملی آنزیم‌ها به دلیل پایداری عملیاتی پایین، بازیابی سخت و عدم استفاده مجدد محدود است. تثبیت آنزیم در چارچوب‌های آلی-فلزی یکی از بهترین روش‌ها برای رفع این موانع است که آنها را از نظر تجاری کاربردی خواهد کرد [۸].

۵-۶. حذف آلاینده‌ها

جذب سطحی آلاینده‌های رنگی، تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های رنگی، جذب سطحی بنزن و همولگ های آن، نیتروژن زدایی و گوگردزدایی جذبی به کمک چارچوب های آلی-فلزی نیز بررسی شده است [۶۴-۶۷]. UiO-66 برای جذب متیلن آبی مورد بررسی قرار گرفته است، که در جاذب UiO-66 حداکثر ظرفیت جذب به میزان $mg \cdot g^{-1}$ ۹۱ حاصل شد [۶۴]. آزمایش‌های جذب بنزن روی MIL-101(40) و کربن فعال انجام شده است. ظرفیت جذب روی MIL-101 و کربن فعال با استفاده از محلول های آبی حاوی ۱۰۰۰ ppm بنزن در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد آزمایش شد. MIL-101(40) مقدار بیشتری از بنزن را نسبت به کربن فعال جذب می کند [۶۶].

۶. نتیجه‌گیری

این مقاله طبقه‌بندی، نام‌گذاری، روش‌های سنتز، عوامل تأثیرگذار بر سنتز و کاربردهای چارچوب آلی-فلزی را ارائه می‌دهد. هرچند روش سنتز حلال گرمایی مرسوم به اندازه کافی در سنتز MOF مورد استفاده قرار گرفته است، روش‌های غیرمرسوم و جدید مانند الکتروشیمیایی، مکانیکی-شیمیایی، سونوشیمیایی، استفاده از میکروویو و غیره، روش‌های جدید در حال توسعه هستند. پارامترهای مؤثر بر سنتز عبارت بودند از انتخاب لیگاندهای آلی، نمک‌های یون فلزی، نسبت مولی آ-ن‌ها، pH، حلال‌ها و دمای محیط واکنش. از MOF در کاربردهای مختلفی همچون ذخیره‌سازی گاز، زیست پزشکی، الکتروشیمی و تصفیه آب استفاده شده است. تحقیقات در زمینه MOF ها هم در دانشگاه و هم در صنعت به سرعت در حال گسترش است. MOFها نوع جدیدی از مواد هستند که سازگاری باورنکردنی و توانایی پاسخگویی به تعدادی از نگرانی‌های جهانی قرن بیست و یکم را دارند. بیشتر تلاش‌ها در آینده به توسعه مواد جدید از طریق سنتز سبز، انجام



- [21] Stock N, Biswas S, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* 2012; 112: 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
- [22] Liu H, Zhao Y, Zhou C, Mu B, Chen L, Microwave-assisted synthesis of Zr-based metal-organic framework (Zr-fum-fcu-MOF) for gas adsorption separation. *Chemical Physics Letters.* 2021; 780: 138906. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138906>.
- [23] Zhang L, Liand F, Luo L, Preparation methods of metal organic frameworks and their capture of CO₂. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2018; 108: 042104. DOI:10.1088/1755-1315/108/4/042104.
- [24] Lee YR, Kim J, Ahn WS, Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean J. Chem. Eng.* 2013; 30: 1667– 1680. DOI: 10.1007/s11814-013-0140-6.
- [25] Huang CW, Nguyen VH, Zhou SR, Hsu SY, Tan JX, Wu KCW, Metal-organic frameworks: preparation and applications in highly efficient heterogeneous photocatalysis. *Sustain. Energy Fuels.* 2020; 4: 504 – 521. <https://doi.org/10.1039/C9SE00972H>.
- [26] Bedia J, Muelas-Ramos V, Pen˜as Garzon M, Gomez-Aviles A, Rodriguez JJ, Bolver C, A review on the synthesis and characterization of metal organic frameworks for photocatalytic water purification. *Catalysts.* 2019; 9: 52. <https://doi.org/10.3390/catal9010052>.
- [27] Walton RI, Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. *Chem. Soc. Rev.* 2002; 31: 230 – 238. <https://doi.org/10.1039/B105762F>.
- [28] Ansari A, Siddiqui VU, Khan I, Akram MK, Siddiqi WA, Khan A, Asiri AM, Materials Research Foundations. 2019; 53: 1-28. DOI:10.1016/B978-0-12-819977-0.00004-4
- [29] Pichon A, Lazuen-Garay A, James SL, Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. *CrystEngComm.* 2006; 8: 211 – 214. <https://doi.org/10.1039/B513750K>.
- [30] Y. Li, R.T. Yang, *Langmuir*, 23, 12937–12944, (2007).
- [31] Qiu LG, Li ZQ, Wu Y, Wang W, Xu T, Jiang X, Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. *Chem. Commun.* 2008; 31: 3642 – 3644. <https://doi.org/10.1039/B804126A>.
- [10] Zhu M, Wu X, Niu B, Guo H, Zhang Y, Fluorescence sensing of 2, 4, 6-trinitrophenol based on hierarchical IRMOF-3 nanosheets fabricated through a simple one-pot reaction. *Appl. Organomet. Chem.* 2018; 32: (5), No. e4333. <https://doi.org/10.1002/aoc.4333>.
- [11] Wang Y, Yan J, Wen N, Xiong H, Cai S, He Q, Hu Y, Peng D, Liu Z, Liu Y, Metal-organic frameworks for stimuli-responsive drug delivery. *Biomaterials.* 2020; 230: 119619.
- [12] Pan Y, Zhan S, Xia F, Zeolitic imidazolate framework-based biosensor for detection of HIV-1 DNA. *Anal. Biochem.* 2018; 546: 5–9.
- [13] Ling P, Lei J, Ju H, Porphyrinic metal-organic framework as electrochemical probe for DNA sensing via triple-helix molecular switch. *Biosens. Bioelectron.* 2015; 71: 373–379.
- [14] Zhang J, Sun L, Chen C, Liu M, Dong W, Guo W, Ruan S, High performance humidity sensor based on metal organic framework MIL-101 (Cr) nanoparticles. *J. Alloys. Compd.* 2017; 695: 520–525.
- [15] Liu H, Ni T, Mu L, Zhang D, Wang J, Wang S, Sun B, Sensitive detection of pyrrolidine with a molecularly imprinted sensor based on metal-organic frameworks and quantum dots. *Sens. Actuators B Chem.* 2018; 256: 1038–1044.
- [16] Safaei M, Foroughi MM, Ebrahimipour N, Jahani S, Omidi A, Khatami M, A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *Trends Analyt. Chem.* 2019; 118: 401–425. DOI:10.1016/j.trac.2019.06.007.
- [17] Soni S, Bajpai PK, Arora C, A review on metal-organic framework: Synthesis, properties and application. *Characterization and Application of Nanomaterials.* 2020; 3: 87–106. DOI: <https://doi.org/10.24294/can.v3i2.551>.
- [18] Couzon N, Ferreira M, Duval S, El-Achari A, Campagne C, Loiseau T, Volkringer C, Microwave-Assisted Synthesis of Porous Composites MOF-Textile for the Protection against Chemical and Nuclear Hazards *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022; 14: 21497–21508. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c03247>.
- [19] Rehman A, Farrukh S, Hussain A, Pervaiz E, Synthesis and effect of metal-organic frameworks on CO₂ adsorption capacity at various pressures: a contemplating review. *Energy Environ.* 2020; 31: 367–388. <https://doi.org/10.1177/0958305X19865352>.
- [20] Klinowski J, Almeida Paz FA, Patricia Silva, João Rocha, Microwave-Assisted Synthesis of Metal-Organic Frameworks. *Dalton Transaction.* 2011; 40: 321-330. <https://doi.org/10.1039/C0DT00708K>.



2010; 132: 121 – 127.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.02.008>.

[42] Liu PP, Cheng AL, Yue Q, Liu N, Sun WW, Gao EQ, Cobalt (II) coordination networks dependent upon the spacer length of flexible bis (tetrazole) ligands. Cryst.

Growth Des. 2008; 8: 1668 – 1674. DOI:10.1021/cg701167e.

[43] Volkringer C, Loiseau T, Guillou N, Ferey G, Haouas M, Taulelle F, Elkaim E, Stock N, High-throughput aided synthesis of the porous metal – organic framework-type aluminum pyromellitate, MIL-121, with extra carboxylic acid functionalization. Inorg.

Chem. 2010; 49: 9852 – 9862. DOI: 10.1021/ic101128w.

[44] Luo L, Lv GC, Wang P, Liu Q, Chen K, Sun WY, pH-Dependent cobalt (ii) frameworks with mixed 3, 3', 5, 5' tetra (1 H-imidazol-1-yl)-1, 1' -biphenyl and 1, 3, 5-benzenetricarboxylate ligands: synthesis, structure and sorption property. CrystEngComm. 2013;

15:9537 – 9543. <https://doi.org/10.1039/C3CE41056K>.

[45] Akhbari K, Morsali A, Effect of the guest solvent molecules on preparation of different morphologies of ZnO nanomaterials from the [Zn₂ (1, 4-bdc)₂ (dabco)] metal-organic framework. J. Coord. Chem. 2011; 64: 3521 – 3530. DOI:10.1080/00958972.2011.623778.

[46] Bernini MC, Brusau EV, Narda GE, Echeverria GE, Pozzi CG, Punte G, Lehmann CW, The Effect of Hydrothermal and Non-Hydrothermal Synthesis on the Formation of Holmium (III) Succinate Hydrate Frameworks. Eur.J. Inorg,Chem. 2007; 2007: 684 – 693. DOI: 10.1002/ejic.200600860.

[47] Alamdari A, Performance assessment of packed bed reactor and catalytic membrane reactor for steam reforming of methane through metal foam catalyst support. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2015; 27: 934-944. DOI:10.1016/j.jngse.2015.09.037.

[48] Alamdari A, Modeling of hydrogen production in catalytic membrane reactor through Ru-based catalysts with MgO and Nb₂O₅ as supports. Fuel & Combustion. 2022; 15: 100-119. Doi: 10.22034/JFNC.2023.368730.1336

[49] Czaja AU, Trukhan N, Müller U, Industrial applications of metal – organic frameworks. Chem. Soc.

[32] Sahoo S, Kumar R, Dhaka G, Shim J, Recent advances in synthesis of metal organic frameworks (MOFs)-derived metal oxides and its composites for electrochemical energy storage applications. Journal of Energy Storage. 2023; 74: 109427. DOI:10.1016/j.est.2023.109427.

[33] Carne-Sanchez A, Imaz I, Cano-Sarabia M, MasPOCH DA, spray-drying strategy for synthesis of nanoscale metal – organic frameworks and their assembly into hollow superstructures. Nat. Chem. 2013; 5: 203 – 211. DOI: 10.1038/nchem.1569.

[34] Parnham ER, Morris RE, Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids. Acc. Chem. Res. 2007; 40: 1005 – 1013. <https://doi.org/10.1021/ar700025k>.

[35] Demessence A, Boissière C, Grosso D, Horcajada P, Serre C, Ferey G, Soler-Illia GJ, Sanchez C, Adsorption properties in high optical quality nano ZIF-8 thin films with tunable thickness. J. Mater. Chem., 2010; 20: 7676–7681. <https://doi.org/10.1039/C0JM00500B>.

[36] Boldyrev VV, Tkáčová K, Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. J. mater.synthe.process., 2000; 8: 121–132, DOI <https://doi.org/10.1039/B513750K>.

[37] Shen K, Zhang M, Zheng H, Critical factors influencing the structures and properties of metal-organic frameworks. CrystEng- Comm. 2015; 17: 981 – 991. <https://doi.org/10.1039/C4CE02150A>.

[38] Pan Z, Zheng H, Wang T, Song Y, Li Y, Guo Z, Batten, S. R. Hydrothermal synthesis, structures, and physical properties of four new flexible multicarboxylate ligands-based compounds. Inorg. Chem. 2008; 47: 9528 – 9536. doi: 10.1021/ic801221r. Epub 2008 Sep 24.

[39] Zhang C, Zhang M, Qin L, Zheng H, Crystal structures and spectroscopic properties of metal-organic frameworks based on rigid ligands with flexible functional groups. Cryst. Growth Des. 2014; 14: 491 – 499. <https://doi.org/10.1021/cg401149h>

[40] Tao CA, Wan JF, Synthesis of Metal Organic Frameworks by Ball-Milling. Crystals. 2021; 11: 15. <https://doi.org/10.3390/cryst11101015>.

[41] Schlesinger M, Schulze S, Hietschold M, Mehning M, Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu₂(btc)₃ (H₂O)₃] and [Cu₂ (btc)(OH)(H₂O)]. Microporous Mesoporous Mater.

- [59] Alamdari a, Karimzadeh R, Faradaic number as a criterion for the promotion effect of external electric field on the heterogeneous oxidative cracking of liquefied petroleum gas on ZSM-5 supported catalyst. *Reac Kinet Mech Cat*. 2018; 123: 723-742. DOI:10.1007/s11144-017-1301-0.
- [60] Alamdari A, Karimzadeh R, Abbasizadeh S, Present state of the art of and outlook on oxidative dehydrogenation of ethane: catalysts and mechanisms. *Reviews in Chemical Engineering*. 2021; 37: 481-532. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0109>.
- [61] Alamdari A, Karimzadeh A, Oxidative Dehydrogenation of Liquefied Petroleum Gas on Copper, Zinc and Iron Oxide Impregnated on MFI Zeolite Assisted by Electric Power. *Catalysts*. 2018; 8: 270. <https://doi.org/10.3390/catal8070270>.
- [62] Alamdari A, Karimzadeh R, Relating catalytic activity of CrHZSM-5 in oxidative dehydrogenation of liquefied petroleum gas under an external DC electric field to electrical properties. *Mater. Res. Express* 2019; 6: 085503. DOI:10.1088/2053-1591/ab1a06.
- [63] Martín N, Portillo A, Ateka A, Cirujano FG, Oar-Arteta L, Aguayo AT, Dusselier M, MOF-derived/zeolite hybrid catalyst for the production of light olefins from CO₂. *ChemCatChem*. 2020; 12: 5750-5758. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001109>.
- [64] Alamdari A, Journey ZA, A review on the adsorption of organic dye pollutants with metal organic frameworks, The 3rd international conference on new technologies in science, Amol, Iran. 2023. <https://civilica.com/doc/1754072>.
- [65] Alamdari A, A review on metal-organic frameworks and their composites for adsorption and photocatalytic degradation of dye pollutants in water, 7th National Conference of Applied Researches in Electrical, Mechanical and Mechatronic Engineering, Tehran, Iran. 2022. <https://civilica.com/doc/1680866>.
- [66] Alamdari A, Journey ZA, A review on the adsorption of benzene and its homologues on metal-organic frameworks, The 7th National Conference on Applied Research in Electrical, Mechanical and Mechatronic Engineering, Tehran, Iran. 2023. <https://civilica.com/doc/1754072>.
- [67] Alamdari A, Agajinejad Meibdi A, A review on the removal of fluoxetine from aquatic environments using the surface adsorption process, The 4th biennial international oil, gas and petrochemical conference, Bushehr, Iran. 2022. <https://civilica.com/doc/1655335>.
- Rev. 2009; 38: 1284 – 1293. <https://doi.org/10.1039/B804680H>.
- [50] Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R. Hydrogen storage in metal – organic frameworks. *Chem. Soc. Rev*. 2009; 38: 1294 – 1314. <https://doi.org/10.1039/B802256A>.
- [51] Suh MP, Park HJ, Prasad TK, Lim D W, Hydrogen storage in metal – organic frameworks. *Chem. Rev*. 2012; 112: 782 – 835. DOI: 10.1021/cr200274s.
- [52] Luo Z, Fan S, Gu C, Liu W, Chen J, Li B, Liu J, Metal-organic framework (MOF)-based nanomaterials for biomedical applications. *Curr. Med. Chem*. 2019; 26: 3341 – 3369. doi: 10.2174/0929867325666180214123500.
- [53] Horcajada P, Gref R, Baati T, Allan PK, Maurin G, Couvreur P, Ferey G, Morris RE, Serre C, Metal – organic frameworks in biomedicine. *Chem. Rev*. 2012; 112: 1232 – 1268. <https://doi.org/10.1021/cr200256v>.
- [54] Xue Y, Zheng S, Xue H, Pang H, Metal – organic framework composites and their electrochemical applications. *J. Mater. Chem. A*. 2019; 7: 7301 – 7327. DOI <https://doi.org/10.1039/C8TA12178H>.
- [55] Yap MH, Fow KL, Chen GZ, Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures. *Green Energy Environ*. 2017; 2: 218 – 245. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.05.003>.
- [56] Modaresi Tehrania M, Abbasizadeh S, Alamdari A, Mousavi SE, Prediction of simultaneous sorption of copper(II), cobalt(II) and zinc(II) contaminants from water systems by a novel multi-functionalized zirconia nanofiber, *Desalination and Water Treatment*. 2017; 62: 403–417. doi: 10.5004/dwt.2017.20135.
- [57] Li X, Liu Y, Wang J, Gascon J, Li J, Van der Bruggen B, Metal – organic frameworks based membranes for liquid separation. *Chem. Soc. Rev*. 2017; 46: 7124–714. <https://doi.org/10.1039/C7CS00575J>.
- [58] Alamdari A, Karimzadeh A, Statistical optimization using central composite design for the oxidative dehydrogenation process of LPG fuel on Fe / HZSM-5 in the presence of external electric field. *Fuel & Combustion*. 2017; 10: 93-112.

A review on the synthesis and applications of porous nanostructures of metal-organic frameworks

A.Alamdari^{*,1} and M.Sadroddini²

1. Department of Chemical Engineering, Urmia University, Urmia, Iran

2. Polymer Department, Urmia University, Urmia, Iran

Abstract

Metal ions or clusters associated with organic bonds to create one-dimensional nanostructures are called metal-organic frameworks (MOFs). Network synthesis forms MOFs with defined components, which can lead to the formation of crystals with high porosity, and high chemical and thermal stability. Due to their larger specific surface area, large pore size, and crystalline and tunable nature, several MOFs have been used as potential options in various fields such as gas storage and delivery, energy storage, catalysis, and chemical/biosensing. This article provides an overview of MOF classification, MOF synthesis methods, parameters affecting synthesis, and their applications. Various types of organometallic frameworks such as isolattice frameworks, zeolitic imidazolate frameworks, porous coordination networks, and Lavoisier materials are reviewed. Various methods of MOF synthesis include microwave, electrochemical, solvothermal, mechanical-chemical, and sonochemical synthesis and the parameters affecting the synthesis include the selection of organic ligands, metal salt, molar ratio of precursors, pH, solvent, and temperature. Research in the field of MOFs is expanding rapidly both in academia and industry.

Keyword: Metal-organic framework, metal ion, organic ligand, synthesis, applications.