# مطالعه خصوصیات، ویژگی های ساختاری و روش های سنتز چارچوب های فلز- آلی

**زهرا شیبانی زاده[۱]، زهرا خلج[۱و*]، کسری بهزاد[۱]، مونا زمانی پدرام[۲]، مجید منجمی[۳]**

[۱]گروه فیزیک، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

[۲]گروه انرژی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

[۳]گروه مهندسی شیمی، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

**چکیده**

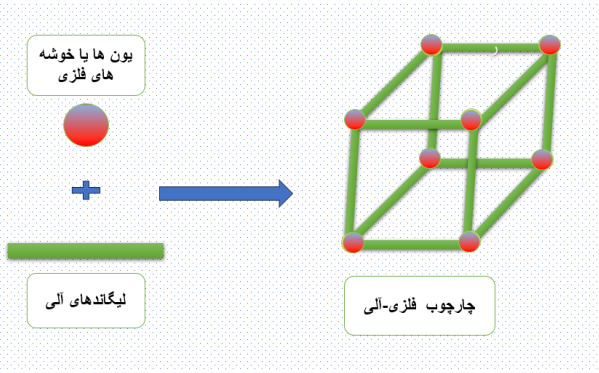
چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) به‌عنوان دسته‌ای از مواد هیبریدی شبکه‌ای، از ترکیب پیونددهنده‌های معدنی و آلی با یون‌های فلزی به‌صورت منظم تشکیل شده‌اند. چارچوب های فلزی-آلی متشکل از دو بخش اصلی مراکز فلزی و اتصالات آلی هستند. اتصالات آلی که به عنوان واحدهای سازنده ثانویه آلی شناخته می‌شوند، نقش ستون را در ساختار ایفا می‌کنند، در حالی که مراکز فلزی، به عنوان واحدهای سازنده ثانویه معدنی ، نقش مفصل را بر عهده دارند. . ویژگی‌های ساختاری، فیزیکی، مکانیکی و مورفولوژیکی این مواد به طور مستقیم به خصوصیات هر دو بخش وابسته است .این مواد به‌دلیل داشتن سطح ویژه بالا، قابلیت تنظیم اندازه حفره‌ها و ساختارهای متنوع در زمینه های مختلف علمی و صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند با سنتز شبکه ای میتوان MOF هایی با اجزای مشخص تشکیل داد که این امر منجر به تولید کریستال هایی با تخلخل بالا و پایداری شیمیایی و حرارتی زیاد شود. در این مطالعه مروری اجمالی بر جنبه های ساختاری چارچوب های فلزی-آلی، خصوصیات ،طبقه بندی و نامگذاری آن ها و هم چنین رویکردهای سنتز ارائه می‌کند.

ایمیل نویسنده مسئول Zahra.khalaj@iau.ac.ir / Kalaj.z@gmail.com

تاریخ دریافت ۱۴۰۳/۱۲/۵ تاریخ بازنگری:۱۴۰۴/۳/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۵/۲۹

## ۱- مقدمه

مواد چارچوب فلزی-آلی (MOFs[1]) که به عنوان پلیمرهای هماهنگ (PCPs[2]) نیزشناخته شده اند دسته ای از ساختارهای شبه پلیمری هستند(۱). این مواد به دلیل نقش حیاتی آن‌ها در زندگی روزمره و تأثیر عمیق‌شان بر پیشرفت فناوری‌های آینده، به‌طور گسترده مورد تأکید قرار گرفته اند. چارچوب‌های فلز-آلی از طریق ایجاد پیوندهای شیمیایی بین لیگاندهای آلی (به عنوان اتصال‌دهنده) و یون‌های فلزی (به عنوان گره‌های ساختاری) تشکیل می‌شوند.

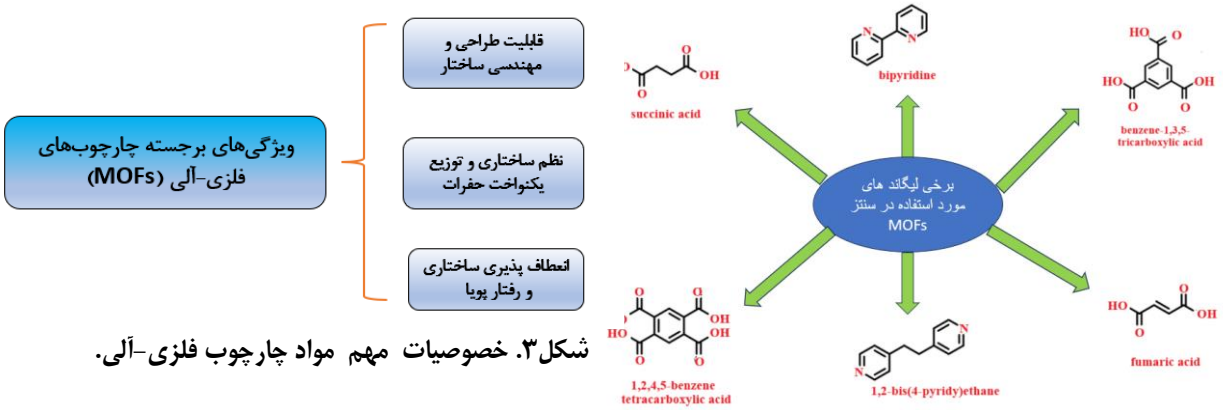



**شکل ۱.شماتیک ساختار مواد چارچوب فلزی-آلی .**

این فرآیند منجر به ایجاد ساختارهای بلوری منظم با تخلخل بالا و سطح ویژه گسترده می‌گردد(۲). چارچوب های فلزی-آلی متشکل از دو بخش اصلی مراکز فلزی و اتصالات آلی هستند. اتصالات آلی که به عنوان واحدهای سازنده ثانویه (SBU[3]) آلی شناخته می‌شوند، نقش "ستون" را در ساختار ایفا می‌کنند، در حالی که مراکز فلزی، به عنوان واحدهای سازنده ثانویه معدنی ، نقش "مفصل" را بر عهده دارند. . ویژگی‌های ساختاری، فیزیکی، مکانیکی و مورفولوژیکی این مواد به طور مستقیم به خصوصیات هر دو بخش (واحدهای ساختمانی و اتصال‌دهنده‌ها) وابسته است. در سال‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای با هدف تغییر و بهبود واحدهای ساختمانی ثانویه در این مواد انجام شده است تا عملکردهای جدیدی برای آنها ایجاد شود (۳). سه جزء اصلی تشکیل‌دهنده MOF ها عبارتند از: توپولوژی چارچوب، مراکز فلزی معدنی و لیگاندهای آلی. در صورتی که ساختار MOF ها بر اساس توپولوژی گسترده‌شده زئولیت‌ها طراحی شود، حفره‌ها و تخلخل آن‌ها نسبت به زئولیت‌ها افزایش چشمگیری خواهد داشت. این افزایش اندازه حفره‌ها ناشی از دو عامل اصلی است: اول، افزایش ابعاد واحدهای سازنده معدنی و تشکیل خوشه‌های فلزی بزرگ؛ و دوم، استفاده از لیگاندهای آلی با طول بیشتر که فاصله بین واحدهای سازنده معدنی را افزایش می‌دهند. این ویژگی‌ها باعث می‌شوند که MOF ها دارای تخلخل بالا و قطر حفره‌های بزرگتری باشند. استفاده از انواع مختلف مراکز فلزی و لیگاندها در تولید این مواد، امکان تنظیم و اصلاح ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی را فراهم می‌کند(۴-۷).

استفاده از SBUها به‌عنوان عناصر پایه، نه‌تنها امکان تنظیم خواص ساختاری و عملکردی را فراهم می‌کند، بلکه به شناسایی اصول طراحی کمک می‌کند. این اصول طراحی، چارچوب‌های فلزی-آلی را برای کاربردهای پیشرفته‌ای همچون ایجاد کانال‌های بزرگ برای عبور مولکول‌ها، ایجاد مراکز کایرال برای فرآیندهای نوری، و جایگاه‌های فعال شیمیایی ایده‌آل می‌سازند. علاوه بر این، تحلیل ساختاری این واحدها، مشابه روش‌های مورد استفاده در بررسی زئولیت‌ها، اطلاعات ارزشمندی درباره طبقه‌بندی و طراحی چارچوب‌های فلزی-آلی ارائه می‌دهد(۸).

[1] Metal-Organic Frameworks
[2] Coordination Polymers
[3] Secondary Building Units




**شکل ۳. خصوصیات مهم مواد چارچوب فلزی-آلی.**

**شکل ۲. ساختار برخی لیگاندهای مورد استفاده در سنتز مواد چارچوب فلزی-آلی.**

مواد چارچوب آلی فلزی به دلیل تنوع در ترکیب پیکربندی و انعطاف پذیری در طراحی، در شرایط مختلفی ازجمله تا دمای ۲۲۰ درجه سانتی گراد، فشارهای بین ۰ تا ۲۰ انمسفر و بازه PH بین ۱ تا ۱۰، قابلیت سنتز دارند(۹). از دهه ۱۹۹۰ تحقیقات بر روی سنتز و ویژگی‌های این مواد متخلخل توسط عمر یاغی و همکارانش آغاز شد. عمر یاغی و همکارانش در سال‌های ۱۹۹۵ و ۱۹۹۸ با سنتز اولین نمونه از این مواد به نام MOF-5، تحولی بزرگ در این حوزه ایجاد کردند

## ۲- ویژگی‌های برجسته چارچوب‌های فلزی-آلی

چارچوب‌های فلزی-آلی به دلیل ساختارهای مهندسی‌شده و خواص استثنایی خود، جایگاهی ویژه در علم مواد به‌دست آورده‌اند. سه ویژگی کلیدی این مواد که نقش اساسی در عملکرد و کاربردهای آن‌ها ایفا می‌کنند، در شکل ۳ آمده است.

### ۲،۱- قابلیت طراحی و مهندسی ساختار

یکی از مهم‌ترین عوامل موفقیت در تولید مواد با کارایی بالا، امکان طراحی دقیق ساختار و کنترل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی در فرآیند سنتز است. چارچوب‌های فلزی-آلی معمولاً در شرایط ملایم و قابل کنترل تولید می‌شوند، به‌گونه‌ای که ترکیب دقیق یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی با احتمال زیادی به تشکیل شبکه‌های متخلخل و ساختارهای مطلوب منجر می‌شود(۱۰). این قابلیت طراحی نه‌تنها امکان تنظیم ویژگی‌های شیمیایی و مکانیکی را فراهم می‌کند، بلکه به ایجاد ساختارهایی با کارایی بالا در زمینه‌هایی مانند جذب و جداسازی مولکول‌ها کمک می‌کند.

### ۲،۲- نظم ساختاری و توزیع یکنواخت حفرات

نظم بلوری و یکنواختی حفرات یکی از ویژگی‌های متمایز چارچوب‌های فلزی-آلی است که نقش کلیدی در فرآیندهای جذب دارد و امکان طبقه بندی این مواد را بر اساس اندازه حفرات فراهم میکند

- مواد ماکرو متخلخل: قطر حفرات بیشتر از ۵۰ نانومتر.
- مواد مزو متخلخل:قطر حفرات بین ۲ تا ۵۰ نانومتر.
- مواد میکرو متخلخل: قطر حفرات کمتر از ۲ نانومتر.

بخش عمده ای از این دسته از مواد در دسته مواد مزو متخلخل و میکرو متخلخل قرار میگیرند(۱۱). زمانی که

اندازه حفرات با ابعاد مولکول‌های میهمان قابل مقایسه باشد، دیواره‌های حفرات می‌توانند جهت‌گیری و رفتار مولکول‌های جذب‌شده را به‌طور مستقیم تحت تأثیر قرار دهند. این نظم هندسی نه‌تنها در چارچوب‌های فلزی–آلی، بلکه در مواد معدنی متخلخل نیز قابل مشاهده است.

به دلیل ساختار بلوری این ترکیبات، حفره‌های ریز آن‌ها به شکلی متناوب و منظم توزیع شده‌اند که این نظم باعث ایجاد تناوب در سطح کانال‌ها می‌شود. تعاملات میان مولکول‌های میهمان و چارچوب میزبان شامل سه جنبه کلیدی است: (۱) موقعیت مکانی مولکول‌های میهمان در کانال‌ها، (۲) آرایش مولکولی آن‌ها در چارچوب و (۳) تأثیر مولکول‌های میهمان بر ساختار حفرات. از سوی دیگر، مولکول‌های میهمان در این محیط‌های محدود به شکلی کاملاً منظم آرایش می‌یابند و ویژگی‌های منحصربه‌فردی از خود نشان می‌دهند که در محیط‌های توده‌ای[4] قابل مشاهده نیست(۱۰).

### ۲/۳- انعطاف‌پذیری ساختاری و رفتار پویا

مطالعات اخیر نشان داده‌اند که بسیاری از چارچوب‌های فلزی–آلی برخلاف تصور اولیه، از انعطاف‌پذیری بالایی برخوردارند. این انعطاف‌پذیری ناشی از وجود حفره‌هایی در ساختار آن‌ها است که توسط چارچوب‌های نرم و نیمه‌پایدار شکل گرفته‌اند. این حفرات قادرند تحت تأثیر مولکول‌های میهمان، بین دو حالت ساختاری پایدار (مانند حالت بسته و باز) تغییر کنند. در این فرآیند، حضور مولکول‌های میهمان می‌تواند بازآرایی ساختاری در چارچوب ایجاد کرده و موجب گسترش حفرات شود. این رفتار پویا امکان استفاده از این مواد را به‌عنوان حسگرهای گاز با انتخاب‌پذیری بالا و همچنین برای جداسازی گازها فراهم می‌کند. در مقابل، مواد متخلخل صلب و غیرقابل تغییر قادر به ارائه چنین عملکردی نیستند. پویایی ساختاری این ترکیبات، یکی از جذاب‌ترین جنبه‌های چارچوب‌های فلزی–آلی است و آن‌ها را در زمره نسل سوم مواد کئوردیناسیونی قرار داده است(۱۰).

## ۳- خواص ذاتی چارچوب‌های فلزی–آلی

یکی از ویژگی‌های اساسی چارچوب‌های فلزی–آلی، استحکام و پایداری ساختاری آن‌ها است که به دلیل پیوندهای قوی میان اجزای فلزی و آلی حاصل می‌شود. علاوه بر این، طراحی متنوع لیگاندهای آلی و اصلاح آن‌ها امکان تنظیم دقیق ساختار هندسی و خواص شیمیایی این مواد را فراهم می‌کند. نتیجه این فرایند، تولید ساختارهای بلوری با کیفیت بالا است که در بررسی رابطه میان ساختار و عملکرد، نقشی کلیدی دارند.

در فرآیند سنتز چارچوب‌های فلزی–آلی از رویکردی به نام سنتز مشبک[5] استفاده می‌شود. این رویکرد، مشابه سنتز کوپلیمرهای آلی، به انتخاب دقیق واحدهای ساختاری و طراحی شبکه‌ای می‌پردازد که ویژگی‌های مطلوب در محصول نهایی را تضمین می‌کند. برخلاف پلیمرهای آلی که نوع و غلظت مونومرها در تعیین خواص آن‌ها تأثیرگذار است، خواص چارچوب‌های فلزی–آلی بیشتر به هندسه و نحوه اتصال واحدهای ساختاری بستگی دارد(۸).

## ۴- طبقه بندی مواد چارچوب آلی- فلزی

چارچوب‌های فلز–آلی به دلیل تنوع در ساختار و خواص فیزیکی–شیمیایی، به گروه‌های مختلفی تقسیم‌بندی می‌شوند. طبقه‌بندی این مواد بر اساس ساختار، ترکیب شیمیایی و کاربردها، امکان طراحی و سنتز چارچوب‌های جدید با ویژگی‌های بهبودیافته را فراهم می‌کند. ازین حیث می توان دسته بندی مناسبی بر اساس ویژگی‌های ساختاری و عملکردی این مواد ارائه داد.

### ٤,١- دسته‌بندی چارچوب‌های فلز–آلی بر اساس ویژگی‌های ساختاری

- **بر اساس ساختار واحدهای فلزی**

[4] Bulk

[5] Reticular Synthesis

از آنجایی که واحدهای فلزی در چارچوب‌های فلزی-آلی به صورت یون‌های منفرد یا خوشه‌های فلزی هستند، میتوان از این واحدها به‌عنوان نقاط اتصال برای لیگاندهای آلی جهت تعیین ساختار کلی چارچوب استفاده کرد. یون‌های روی، مس، آهن، کروم و زیرکونیوم برخی از رایج‌ترین واحدهای فلزی هستند. به‌عنوان مثال، به دلیل پایداری بالا و سطح ویژه زیاد چارچوب‌های مبتنی بر یون‌های روی مانند IRMOF-1 و MOF-5 ، میتوان در ذخیره‌سازی گازها از این دسته از مواد استفاده کرد(12).

- **بر اساس نوع لیگاندهای آلی**

لیگاندهای آلی به‌عنوان پل‌های اتصال بین واحدهای فلزی عمل می‌کنند که بدینوسیله ساختار شبکه‌ای چارچوب ایجاد می‌شود. برای تشکیل لیگاندهای آلی مورد استفاده در چارچوب‌های فلزی-آلی میتوان از ترکیبات آلی مانند اسیدهای کربوکسیلیک، ایمیدازولات‌ها و پیریدین‌ها استفاده کرد. به‌طور مثال، چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولات (ZIFs) با استفاده از لیگاندهای ایمیدازولات و یون‌های فلزی مانند روی یا کبالت سنتز می‌شوند و به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، در کاتالیز و جداسازی گازها استفاده می‌شوند(۱۳).

- **بر اساس اندازه منافذ**

اندازه منافذ نقش مهمی در کاربردهای مواد چارچوب فلزی-آلی ایفا می‌کند. با توجه به متخلخل بودن چارچوب های فلزی-آلی،اندازه منافذ در این دسته از مواد می‌تواند از چند آنگستروم تا چند نانومتر متغیر باشد. این ویژگی به ترکیب شیمیایی و ساختار چارچوب بستگی دارد و. چارچوب‌های با منافذ کوچک معمولاً در جداسازی مولکول‌های کوچک و چارچوب‌های با منافذ بزرگ در ذخیره‌سازی گازها و مولکول‌های بزرگ استفاده می‌شوند. به‌عنوان مثال، چارچوب‌های MIL-101 با منافذ بزرگ (حدود ۳،۴ نانومتر) برای ذخیره‌سازی گاز متان و دی‌اکسید کربن مورد استفاده قرار می‌گیرند(۱۴).

## ۴،۲- دسته‌بندی چارچوب‌های فلزی-آلی بر اساس کاربردها

نانوکامپوزیتهای چارچوبهای فلزی-آلی با ویژگی های عملکردی متنوع را میتوان از طریق ترکیب موادی مانند اکسیدهای فلزی، نقاط کوانتومی، مواد کربنی، مولکولها، پلی اکسومتالات ها، پلیمرها و آنزیمها تولید , و به دسته های مختلف طبقه بندی کرد(۱۵).

### ۴/۲/۱- چارچوب‌های ایزورتیکولی[6] (IRMOFs)

چارچوب‌های فلزی-آلی ایزورتیکولی دسته‌ای از مواد پیشرفته هستند که برای اولین بار در سال ۲۰۰۲ توسط یاغی و همکارانش کشف شدند که از طریق فرآیند خودآرایی و با استفاده از لیگاندهای آلی مختلف سنتز می‌شوند. این چارچوب‌ها دارای ساختار شبکه‌ای مشابه اما با اندازه منافذ متفاوت هستند. این مواد با اتصال واحدهای چهاروجهی $Zn_4O_{6+}$ و لیگاندهای آلی یک شبکه سه‌بعدی متخلخل ایجاد می‌کند. با ایجاد تفاوت در نوع لیگاندهای استفاده‌شده، میتوان خواص و کاربردهای منحصر به فردی به این چارچوب‌ها بخشید. از IRMOF-3 و مشتقات آن میتوان در کاتالیز شیمیایی، ذخیره سازی هیدروژن، جذب و جداسازی مواد، مواد حامل، تشخیص فلورسانس و سایر زمینه ها استفاده کرد(۱۶) .

### ۴/۲/۲- چارچوب های زئولیتی ایمیدازولات[7] (ZIFs)

چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولاتدارای ساختار شبکه‌ای منحصر به فردی هستند که در آن مراکز فلزی چهاروجهی(مانند یون‌های روی II و کبالتII) توسط لیگاندهای ایمیدازولات به یکدیگر متصل می‌شوند. این ساختار شباهت زیادی به بلوک‌های سازنده زئولیت‌ها دارد، جایی که چهاروجهی‌های $SiO_4$ از طریق گوشه‌ها به هم پیوند می‌خورند. برخلاف بسیاری از چارچوب‌های فلزی-آلی که در اثر گرمایش دچار تجزیه حرارتی می‌شوند، برخی از اعضای خانواده ZIF در دمای بالای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد

[6] Isoreticular Metal-Organic Frameworks
[7] Zeolitic Imidazolate Frameworks

ذوب شده و در صورت سرد کردن سریع از حالت مذاب، به شیشه تبدیل می‌شوند. این ویژگی منحصر به فرد، ZIFها را به موادی جذاب برای کاربردهای حرارتی و ساختاری تبدیل کرده است.

شیشه‌هایZIF به‌عنوان موادی با تخلخل دائمی و ساختار منظم، زمینه‌های جدیدی را در تحقیقات بنیادی و کاربردی ایجاد کرده‌اند. این مواد به‌طور گسترده‌ای برای جداسازی مخلوط گازها (مانند هیدروژن و متان، دی‌اکسید کربن و نیتروژن، و دی‌اکسید کربن و متان) و جذب گاز دی‌اکسید کربن مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، شیشه‌های ZIFبه‌عنوان موادی برای کاربردهای نوری، الکتروشیمیایی و ذخیره‌سازی انرژی نیز بررسی شده‌اند (۱۷). به عنوان مثال، ZIF-8 به‌عنوان یک ماده جاذب برای جداسازی دی‌اکسید کربن از مخلوط گازها مورد استفاده قرار گرفته است(18) .

### ٤,٢,٣-شبکه‌های هماهنگی متخلخل [8] (PCNs)

این چارچوب‌ها دارای ساختار سه‌بعدی با توپولوژی حفره–قفس–حفره هستند و در حسگری و تحویل دارو کاربرد دارند. به‌عنوان مثال، PCN-222به‌عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی برای تشخیص DNA استفاده شده است(۱۹).

### ٤,٢,٤-چارچوب‌های موسسه لاوازیر (MIL)[9]

این چارچوب‌ها با استفاده از ترکیبات آلی حاوی دو گروه کربوکسیلیک و یون‌های فلزی سنتز می‌شوند. این مواد به دلیل سطح ویژه بالا و پایداری ساختاری، در ذخیره‌سازی گاز و کاتالیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌عنوان مثال، MIL-101(Cr)برای ذخیره‌سازی گاز متان و دی‌اکسید کربن استفاده شده است(14).

### ٤.٢.٥- چارچوب‌های دانشگاه اسلو [10] (UiO)

این چارچوب‌ها با استفاده از اسیدهای دی‌کربوکسیلیک و یون‌های زیرکونیوم سنتز می‌شوند. این مواد به دلیل پایداری بالا در محیط‌های قلیایی و اسیدی، در کاربردهای الکتروشیمیایی و ذخیره‌سازی انرژی استفاده می‌شوند. به‌عنوان مثال، UiO-66به‌عنوان یک ماده الکترود در ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفته است(۲۰).

## ٥- نام گذاری مواد چارچوب فلزی- آلی

به دلیل تنوع در ترکیبات و ساختارهای مواد چارچوب فلزی- آلی، نیاز به سیستم‌های طبقه‌بندی و نام‌گذاری استاندارد است. از این طریق پژوهشگران میتوانند به راحتی به اطلاعات مربوط به هر ماده دسترسی داشته باشند و ارتباطات علمی را تسهیل کنند. هم چنین امکان مقایسه و تحلیل مواد مختلف فراهم می شود(۲۱). این مواد با نام‌های مختلفی شناخته می‌شوند: چارچوب‌های فلزی–آلی، مواد آلی–غیر آلی ترکیبی، پلیمرهای فلزی–آلی، پلیمرهای هماهنگی، و آنالوگ‌های زئولیت آلی .مخفف MOF به طور کلی به عنوان یک نام مشترک از کلاس ترکیب استفاده می شود. اگر با اعداد ترتیبی دنبال شود، به معنای یک چارچوب آلی فلزی جداگانه و خاص است مانند MOF-5, MOF-2 و MOF-74(۲۲, ۲۳).

نام‌گذاری چارچوب‌های فلزی–آلی میتواند بر اساس نام مؤسسه یا دانشگاهی که ماده برای اولین بار در آن سنتز شده است انجام شود، به طور مثال UiOs(۲۴) (چارچوب‌های سنتز شده در دانشگاه اسلو)، MILs(۲۵)(چارچوب‌های سنتز شده در مؤسسه لاوازیر)، HKUST[11](۲۶)(چارچوب‌های سنتز شده در دانشگاه علم و فناوری هنگ‌کنگ)، LIC[12](۲۷)(چارچوب‌های سنتز شده در مؤسسه شیمی لیژ)، NU[13](۲۸)(چارچوب‌های سنتز شده

[8] Porous Metal–Organic Frameworks
[9] Materials of Institute Lavoisier frameworks

[10] University of Oslo
[11] Hong Kong University of Science and Technology
[12] Leiden institute of chemistry
[13] Northwestern University

در دانشگاه نورث‌وسترن)، POST[14](۲۹)(چارچوب‌های سنتز شده در دانشگاه پوهانگ) ، DUT[15](۳۰)(چارچوب‌های سنتز شده دانشگاه درسدن)، NOTT[16](۳۱)(چارچوب‌های سنتز شده در دانشگاه ناتینگهام) و CAU[17](۳۲)(چارچوب‌های سنتز شده در دانشگاه آلبرشت). همچنین، چارچوب‌های بیولوژیکی فلزی-آلی (Bio-MOFs) به‌عنوان دسته‌ای جدید از مواد متخلخل، اخیراً مورد توجه قرار گرفته‌اند(33). با بررسی و تجزیه و تحلیل ویژگی ها و ساختارهای MOF میتوان به معیارها ی فرمولبندی و طراحی ساختارهای چارچوب با ویژگیهای دلخواه کمک کرد(۳۴, ۳۵). در این دسته از مواد با حفظ ساختار کلی شبکه میتوان خواص مواد را برای کاربردهای خاص تنظیم کرد. به طور مثال با افزایش طول لیگاند منافذ بزرگتری ایجاد میشود که این امر برای ذخیره سازی گازهای بزرگتر مناسبتر است (۲).به طور کلی تغییرات در طول لیگاند باعث تغییرات در اندازه منافذ و سطح ویژه مواد با حفظ توپولوژی کلی شبکه میشود، مانند IRMOF-1که دارای لیگاندهای کوتاهتر و منافذ بزرگتر است در صورتیکه IRMOF-16 که دارای لیگاندهای بلندتر و منافذ کوچکتر است(۱۲). یکی از خانواده‌های بزرگ چارچوب‌های فلزی-آلی، چارچوب‌های مبتنی بر توپولوژی زئولیت هستند که در آن یونهای فلزات واسطه مانند روی، مس، کبالت، آهن و غیره از طریق چهار وجهی های ساخته شده از اتم های نیتروژن احاطه شده و از طریق حلقه های ایمیدازول به هم متصل می شوند. این چارچوب‌ها با استفاده از عدد و مخفف ZIF نام‌گذاری می‌شوند(۳۶, ۳۷)

## ۶- طراحی و سنتز مواد چارچوب آلی- فلزی

همانطور که در قسمت های قبل اشاره شد چارچوب‌های فلزی-آلی به عنوان دسته‌ای از مواد متخلخل و کریستالی، از دو جزء اصلی تشکیل شده‌اند: یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی (یا پیونددهنده‌های پل). به طور معمول، این مواد با ترکیب یون‌های فلزی و پیونددهنده‌های آلی در شرایط ملایم و کنترل‌شده جهت تشکیل ساختارهای متخلخل و بلوری با خواص فیزیکی و شیمیایی متمایز سنتز می‌شوند که این فرآیند تحت عنوان «سنتز مدولار» شناخته می‌شود(38). در طول چند دهه‌ی اخیر، روش‌های متعددی برای سنتز MOF ها توسعه یافته و به کار گرفته شده‌اند. هر یک از این روش‌ها مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند و انتخاب روش مناسب به هدف نهایی سنتز و کاربرد مورد نظر MOF ها بستگی دارد.

### ۶/۱- سنتز به روش سولووترمال/هیدروترمال مرسوم و غیرسولووترمال[18]

روش‌های سولووترمال و هیدروترمال به‌عنوان یکی از رایج ترین روش ها در سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی شناخته شده اند. در این روش‌ها، مخلوطی از یون‌های فلزی و پیونددهنده‌های آلی در یک حلال مناسب در ویال‌های شیشه‌ای (برای دماهای پایین‌تر) یا در اتوکلاوهای پوشش‌دار تفلونی یا راکتورهای بسته (برای دماهای بالاتر از حدود ۴۰۰ کلوین) گرم می‌شود(۳۹). در صورتی که آب به‌عنوان حلال استفاده شود، این روش به‌عنوان هیدروترمال شناخته می‌شود. پارامترهای کلیدی که در این روش‌ها کنترل می‌شوند، شامل فشار، دما، ترکیب حلال و غلظت واکنش‌دهنده‌ها هستند. دمای مخلوط واکنش یکی از مهم‌ترین پارامترها در سنتز MOFs است. زمانی که دمای واکنش بالاتر از نقطه جوش حلال باشد، واکنش به‌عنوان سولووترمال طبقه‌بندی می‌شود، در حالی که اگر دما پایین‌تر از نقطه جوش حلال باشد، واکنش غیرایزوترمال نامیده می‌شود.

اگرچه این روش ابتدا برای سنتز زئولیت‌ها توسعه یافت، اما امروزه به‌طور گسترده‌ای برای سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی نیز استفاده می‌شود(۴۰). این روش‌ها به‌عنوان واکنش‌های رسوب‌دهی مستقیم نیز شناخته می‌شوند. مورفولوژی بلورهای تولیدشده به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر دمای واکنش قرار دارد و کنترل دقیق این پارامتر می‌تواند منجر به تشکیل بلورهای با اندازه و شکل مطلوب شود. هم چنین سرعت سردکردن پس از پایان واکنش تأثیر قابل‌توجهی بر

[14] Pohang University of Science and Technology
[15] Dresden University of Technology
[16] University of Nottingham
[17] Christian-Albrechts-University

[18] Conventional solvothermal/ hydrothermal and non solvothermal method

اندازه و کیفیت بلورهای حاصل دارد(۴۰, ۴۱) با این حال، یکی از چالش‌های این روش، نیاز به زمان‌های طولانی برای تکمیل واکنش است. در برخی موارد، زمان‌های واکنش ممکن است به چند روز برای روش‌های سولووترمال و هیدروترمال برسد. این ویژگی باعث می‌شود که روش هیدرو (سولوو) ترمال به‌عنوان یک روش زمان‌بر اما مؤثر در سنتز مواد بلوری با کیفیت بالا شناخته شود(۴۰).

### ۶/۲- سنتز در دمای اتاق[19]

سنتز در دمای اتاق یا سنتز مدولار به‌عنوان یک روش منحصر به فرد در دسته‌بندی روش‌های سولووترمال شناخته می‌شود. در این روش، برای تولید یا تبلور چارچوب‌های فلزی-آلی نیازی به اعمال حرارت نیست. حلال مورد استفاده در مخلوط واکنش در دمای اتاق نگه‌داشته می‌شود تا MOF ها تحت شرایط ملایم متبلور شوند. در طول فرآیند واکنش، از بازهایی مانند تری‌اتیل‌آمین استفاده می‌شود که باعث دپروتونه شدن لیگاندهای آلی شده و تشکیل MOF به صورت رسوب را تسهیل می‌کنند(42). این روش به‌طور معمول به‌عنوان یک مسیر ترجیحی برای تهیه MOF ها در نظر گرفته می‌شود، زیرا عملیات آن ساده و آسان است و بازده خوبی بدون نیاز به تأمین انرژی اضافی ارائه می‌دهد . برخی از MOF ها مانند MOF-5 ، MOF-74، MOF-177، ZIF-8 در شرایط محیطی و بدون نیاز به دمای بالا سنتز شده‌اند(۴۳, ۴۴). با این حال، این فرآیند ممکن است زمان‌بر باشد و از چند ساعت تا چند روز طول بکشد. برخی از واکنش‌ها نیز نیاز به شرایط خطرناک مانند استفاده از حلال DMF یا اسید هیدروفلوریک (به‌عنوان تعدیل‌کننده اسیدی) دارند. این روش به‌دلیل سادگی و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، به‌طور گسترده‌ای در سنتز MOF ها مورد استفاده قرار می‌گیرد(۴۲).

### ۶/۳- سنتز به روش مایکروویو[20]

در سال‌های اخیر، روش‌های سنتز با کمک مایکروویو به‌طور گسترده‌ای برای تولید سریع چارچوب‌های فلزی-آلی تحت شرایط هیدروترمال مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این روش‌ها به دلیل توانایی در تولید ذرات ریز فلزی و اکسیدی، به‌عنوان یک راه حل مؤثر و کارآمد در سنتز مواد نانوساختار شناخته می‌شوند(۴۵). مکانیسم گرم‌کردن در این روش بر پایه تعامل بین امواج الکترومغناطیسی و بارهای متحرک در حلال‌های قطبی استوار است. این ویژگی باعث شده است که روش مایکروویو به‌طور گسترده در شیمی آلی و همچنین در تهیه نانوذرات اکسید فلزی مورد استفاده قرار گیرد(46). در این روش، مخلوط زیر لایه با حلال مناسب در یک ظرف تفلونی قرار داده شده و پس از بسته‌شدن، در معرض تابش مایکروویو برای مدت زمان و دمای مشخص قرار می‌گیرد. مایکروویو با تبدیل انرژی الکترومغناطیسی به انرژی حرارتی، باعث گرم‌شدن سریع مخلوط مایع می‌شود. این فرآیند از طریق برهم‌کنش گشتاور دوقطبی دائمی مولکول‌ها با میدان الکتریکی اعمالی صورت می‌گیرد. مولکول‌های قطبی در مخلوط سعی می‌کنند خود را با میدان الکترومغناطیسی و میدان نوسانی هم راستا کنند، که این امر منجر به تغییر جهت دائمی آن‌ها و افزایش دمای سیستم می‌شود. انتخاب حلال مناسب و انرژی ورودی بهینه از جمله عوامل کلیدی در این روش هستند، زیرا این عوامل تأثیر مستقیمی بر تشکیل نانوکریستال‌های با اندازه یکنواخت دارند(47). امواج مایکروویو با فرکانس‌های بین ۳۰۰ تا ۳۰۰۰۰۰ مگاهرتز، نوعی از تابش الکترومغناطیسی هستند که به‌طور مستقیم با محلول یا واکنش‌دهنده برهم‌کنش می‌کنند(46) . ین ویژگی باعث می‌شود که روش مایکروویو به‌عنوان یک راه حل گرم‌کردن با بازده انرژی بالا شناخته شود. سنتز چارچوب های فلزی-آلی با کمک مایکروویو عمدتاً بر روی تبلور سریع و تشکیل محصولات در مقیاس نانو متمرکز است. این روش نه‌تنها زمان سنتز را به‌طور قابل توجهی کاهش می‌دهد، بلکه باعث افزایش خلوص محصول و کنترل بهتر بر روی ساختار نهایی می‌شود. این ویژگی‌ها باعث شده است که روش مایکروویو به‌عنوان یک گزینه مناسب برای سنتز پلی‌مورف‌های خاص چارچوب های فلزی-آلی مورد توجه قرار گیرد(۴۷).

[19] Room Temperature Synthesis
[20] Microwave-Assisted Synthesis

### ۶/۴- سنتز به روش الکتروشیمیایی[21]

روش الکتروشیمیایی به‌عنوان یک روش نوین و کارآمد برای تولید پودرهای چارچوب فلزی-آلی در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش دارای مزایای متعددی از جمله حذف آنیون‌های مزاحم مانند نیترات از نمک‌های فلزی، کاهش دمای واکنش و سرعت سنتز بسیار بالا در مقایسه با روش‌های سنتی مانند سولووترمال است. یکی از ویژگی‌های کلیدی این روش، تولید یون‌های فلزی به‌صورت درجا در نزدیکی سطح پایه است که باعث کاهش تجمع نامطلوب بلورها در طول سنتز غشا می‌شود. علاوه بر این، دمای پایین‌تر مورد استفاده در روش الکتروشیمیایی باعث کاهش تنش‌های حرارتی و ترک‌های ناشی از فرآیند خنک‌کردن می‌شود. این ترک‌ها معمولاً به دلیل ناسازگاری در ضرایب انبساط حرارتی بین ساختار پایه و MOF ایجاد می‌شوند. جالب توجه است که MOF ها دارای ضریب انبساط حرارتی منفی هستند، که این ویژگی می‌تواند در کنترل بهتر ساختار نهایی مؤثر باشد(۴۸, ۴۹). اولین گزارش از سنتز MOF ها با استفاده از این روش توسط محققان شرکت BASF[22] ارائه شد (50). در این روش، فلزاتی مانند روی(Zn) ، مس(Cu) ، منیزیم (Mg) و کبالت (Co)به‌عنوان ماده کاتد و لیگاندهایی مانند 1,3,5-$H_3BTC$ ،1,2,3-$H_3BTC$ ،$H_2BDC$ و $H_2BDC$-$(OH)_2$به‌عنوان پیوند دهنده استفاده شدند(۴۸).

یکی از مزایای اصلی روش الکتروشیمیایی، امکان تنظیم دقیق پارامترهای سنتز از طریق تغییر ولتاژ یا اعمال سیگنال‌های خاص (مانند پالس‌ها) است. شلزینگر و همکارانش HKUST-1 را با استفاده از روش‌های سولووترمال، فشار محیطی و الکتروشیمیایی سنتز کردند و تأثیر روش‌های سنتز بر خواص آن را مقایسه کردند. نتایج نشان داد که محصول به‌دست‌آمده از روش الکتروشیمیایی کیفیت پایین‌تری دارد. این کاهش کیفیت ناشی از قرارگیری مولکول‌های لیگاند و/یا نمک‌های هادی در حفره‌های MOF در طول فرآیند تبلور است. این موضوع نشان‌دهنده یکی از چالش‌های اصلی در سنتز الکتروشیمیایی MOF ها است که نیاز به تحقیقات بیشتر برای بهبود کیفیت محصولات دارد(۵۱)

### ۶/۵- سنتز به روش مکانیوشیمیایی[23]

روش مکانیوشیمیایی به‌عنوان یک رویکرد نوین در سنتز مواد، بر پایه واکنش‌های بین مواد جامد با استفاده از انرژی مکانیکی استوار است. در این روش، ترکیبی از نمک فلزی و لیگاند آلی در غیاب حلال و با استفاده از آسیاب گلوله‌ای یا هاون و دسته‌هاون آسیاب می‌شود. پس از آسیاب، مخلوط به‌دست‌آمده تحت حرارت ملایم قرار می‌گیرد تا ترکیبات فرار و آب تولیدشده به‌عنوان محصول جانبی از سیستم حذف شوند(۵۱). این روش به‌عنوان یک راه‌حل ساده و کارآمد برای سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی شناخته می‌شود.

مکانیسم سنتز مکانیوشیمیایی مبتنی بر شکستن پیوندهای درون‌مولکولی توسط انرژی مکانیکی است که منجر به ایجاد تغییرات شیمیایی در مواد می‌شود(52). یکی از مزایای اصلی این روش، انجام واکنش در دمای اتاق و حذف نیاز به حلال‌های آلی است که آن را به‌عنوان یک روش سازگار با محیط‌زیست مطرح می‌کند. اولین گزارش سنتز MOF با استفاده از این روش در سال ۲۰۰۶ ارائه شد و از آن زمان تاکنون، این روش به‌طور گسترده‌ای برای سنتز انواع مختلف MOFs مورد استفاده قرار گرفته است(۵۳).

امروزه، روش مکانیوشیمیایی به‌دلیل سادگی، سرعت بالا و عدم نیاز به شرایط پیچیده، به‌عنوان یک جایگزین مناسب برای روش‌های سنتز مرسوم شناخته می‌شود. این روش نه‌تنها امکان سنتز MOFs با خلوص بالا را فراهم می‌کند، بلکه هزینه‌های مرتبط با استفاده از حلال‌ها و انرژی را نیز کاهش می‌دهد. با توجه به این مزایا، روش مکانیوشیمیایی به‌عنوان یک گزینه امیدوارکننده در سنتز مواد پیشرفته و کاربردهای صنعتی مطرح شده است.

### ۶/۶- سنتز به روش سونوشیمیایی[24]

[21] Electrochemical Synthesis
[22] Baden Aniline and Soda Factory
[23] Mechanochemical Synthesis

روش سونوشیمیایی به‌عنوان یک روش سریع و سازگار با محیط‌زیست برای سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی شناخته می‌شود. در این روش، از تابش فراصوت با فرکانس‌های بین ۲۰ کیلوهرتز تا ۱۰ مگاهرتز مگاهرتز (فراتر از محدوده شنوایی انسان) به‌عنوان ارتعاشات مکانیکی چرخه‌ای استفاده می‌شود. این روش با ایجاد هسته‌زایی همگن و تسریع‌شده، با ایجاد سهولت در انحلال ترکیبات اولیه زمان تبلور را به‌طور قابل‌توجهی کاهش داده و ذرات با اندازه بسیار کوچک‌تر نسبت به روش‌های سولووترمال مرسوم تولید می‌کند(۵۴). واکنش‌های شیمیایی در یک مایع همگن می‌توانند در سه ناحیه اصلی رخ دهند: درون حفره که تحت شرایط دما و فشار شدید می باشد، روی سطح مشترک که تحت شرایط دما و فشار متوسط می باشد و در نهایت در محیط کلی که تحت تأثیر نیروهای برشی قوی می باشد. این شرایط شدید و نیروهای برشی قوی می‌توانند منجر به ایجاد رادیکال‌ها، شکستن پیوندهای شیمیایی و تشکیل مولکول‌ها در حالت برانگیخته شوند. همچنین، فرآیند اولتراسونیک می‌تواند انحلال ترکیبات اولیه را تسهیل کرده و سرعت واکنش‌ها را افزایش دهد(۵۵, ۵۶).

**شکل٤. نواحی موجود در مایعت همگن برای انجام واکنش های شیمیای**

هنگامی که امواج فراصوت با انرژی بالا با مایع برهم‌کنش می‌کنند، پدیده کاویتاسیون رخ می‌دهد. این پدیده شامل تشکیل، رشد و فروپاشی حباب‌ها تحت فشار متغیر است که منجر به ایجاد انرژی با دمای حدود ۵۰۰۰ کلوین و فشار حدود ۱۰۰۰ بار می‌شود(۵۷) و کریستال های بسیار ریز تحت این این شرایط ایجاد می شوند. در مورد جامدات، میکروجت‌هایی در نتیجه فرآیند کاویتاسیون تشکیل می‌شوند که سطح را تمیز، فرسایش یا فعال می‌کنند. همچنین، پراکندگی ذرات کوچک تجمع‌یافته اتفاق می‌افتد.

کیو و همکارانش اولین گروهی بودند که سنتز سونوشیمیایی MOF $[Zn_3(BTC)_2]$در اتانول را گزارش کردند. این MOFحساسیت انتخابی نسبت به آمین‌های آلی نشان می‌دهد(۵۸). تأثیر زمان واکنش بر اندازه ذرات نیز در سنتز سونوشیمیایی MOFs بررسی شده است. در سنتز سونوشیمیایی HKUST-1، تجزیه جزئی بلورها در زمان‌های طولانی واکنش مشاهده شده است(59).

### ۶/۷- سنتز فیلم های نازک به روش لایه به لایه[۲۵]

روش سنتز لایه به لایه برای تهیه فیلم‌های نازک MOF استفاده می‌شود. این روش بر پایه شیمی سطح است که در آن سطح آلی عاملی‌شده به‌طور متوالی در محلول‌های یون فلزی و پیونددهنده آلی غوطه‌ور می‌شود. جهت‌گیری فیلم نازک به ترتیب افزودن واکنش‌دهنده‌ها بستگی دارد(60). سینتیک تشکیل گام‌به‌گام در این روش با استفاده از طیف‌سنجی رزونانس پلاسمون سطحی (SPR)[26] مطالعه شده است. منبع فلز و پایانه سطحی دو عامل اصلی هستند که بر سرعت رشد فیلم MOF تأثیر می‌گذارند(۶۱). رشد بسیار جهت‌دار برای زیرلایه‌های عاملی‌شده با گروه‌های عاملی مختلف مانند COOH و OH مشاهده شده است(۶۲).

### ۶/۸- سنتز به روش انتشار[۲۷]

روش انتشار به‌عنوان یکی از روش‌های کلاسیک در سنتز مواد بلوری، بر پایه انتقال تدریجی گونه‌های شیمیایی به

[24] Sonochemistry

[25] Layer by layer
[26] Surface Plasmon Resonance
[27] Diffusion

منظور ایجاد برهم‌کنش‌های کنترل‌شده استوار است. این روش به دو صورت اصلی اجرا می‌شود:

- **انتشار مایع–حلال** :در این روش، دو لایه با چگالی متفاوت تشکیل می‌شود. لایه اول شامل حلال رسوب‌دهنده و لایه دوم شامل پیش‌سازهای محصول در یک حلال است. این دو لایه توسط یک لایه حلال واسط از هم جدا می‌شوند. در محل تماس این لایه‌ها، انتشار تدریجی حلال رسوب‌دهنده به لایه مجاور منجر به رشد بلورها می‌شود
- **.استفاده از موانع فیزیکی** :در این روش، واکنش‌دهنده‌ها از طریق موانع فیزیکی مانند دو ویال با اندازه‌های مختلف به‌تدریج منتشر می‌شوند. در برخی موارد، از ژل‌ها به‌عنوان محیط تبلور و انتشار استفاده می‌شود تا سرعت انتشار کاهش یابد و از تشکیل رسوب‌های نامنظم جلوگیری شود.

هدف اصلی روش انتشار، دستیابی به بلورهای منفرد با کیفیت بالا است که برای تجزیه‌وتحلیل پراش اشعه ایکس مناسب باشند. این روش به‌ویژه در مواردی که محصولات حاصل از روش‌های دیگر نامحلول یا چندبلوری هستند، کاربرد دارد(63-65).

### ۶/۹- روش اصلاح پس از سنتز

روش اصلاح پس از سنتز (PSM)[28] به‌طور گسترده‌ای برای افزایش تنوع و گسترش دامنه گروه‌های عاملی در چارچوب‌های فلزی–آلی والد به کار گرفته شده است(66). کوهن برای اولین بار مفهوم "اصلاح پس از سنتز" را معرفی کرد و با استفاده از این استراتژی، واکنش‌های آلی را روی MOF ها انجام داد تا MOF هایی با ساختار توپولوژیکی یکسان اما عملکردی متنوع تولید کند. این فرآیند می‌تواند در یک یا چند مرحله انجام شود(67). برای ایجاد MOF های حاوی گروه‌های عاملی مختلف، چندین مسیر PSM وجود دارد که شامل تعویض فلز، تعویض لیگاند، جایگزینی مهمان و فلزدار کردن سایت‌های هماهنگی باز در لیگاندها است. این مسیرها می‌توانند به‌طور جداگانه یا هماهنگ عمل کنند(۶۸)

PSM تنها زمانی قابل اجرا است که MOF ها در طول فرآیند اصلاح، بدون تأثیر منفی بر ساختار، بلورینگی و تخلخل، دچار تخریب نشوند. این روش همچنین امکان وارد کردن سایت‌های تشخیص کایرال را فراهم می‌کند که می‌تواند در کنترل انتخاب‌پذیری کایرال مؤثر باشد(69). به‌عنوان مثال، تیم بنت دریافت که گروه آمین موجود در ZIF-MOFها نه تنها دمای ذوب را کاهش می‌دهد، بلکه از طریق روش PSM و در حضور اکتیل ایزوسیانات، امکان تغییر خواص سطحی از آب‌دوست به آب‌گریز را نیز فراهم می‌کند(۷۰).

این استراتژی یک راه‌حل کارآمد برای تولید MOF های جدید تحت شرایط واکنش ملایم است، زیرا دستکاری آن آسان بوده، از قابلیت جهانی برخوردار است، امکان تزئین بسیار جهت‌دار را فراهم می‌کند و ساختار غشایی ناهمگن را بدون ایجاد اختلال قابل توجه ایجاد می‌کند. با این حال، این روش معایبی نیز دارد، از جمله ایجاد نقص‌های درون‌بلوری یا بین‌بلوری جدید و کاهش بلورینگی(۷۱).

### ۶/۱۰- سنتز به روش میکروسیالات[29]

میکروسیالات به‌عنوان یک روش نوین در سنتز شیمیایی، بر پایه کنترل جریان سیال در مقیاس میکرو و نانو با استفاده از تراشه‌ها استوار است. این روش امکان تولید پیوسته MOF ها را با کنترل دقیق پارامترهای سنتز فراهم می‌کند و گامی به سوی افزایش شدت، تنوع و مقیاس‌پذیری در استفاده از MOFها محسوب می‌شود(۷۲). مطالعات تجربی متعدد نشان داده‌اند که این روش می‌تواند برای سنتز MOF های مختلف از جمله MOF های مبتنی بر کربوکسیلات مانند HKUST-1 ، Cu-BTC، MOF-5، IRMOF-3، UiO-66 و MOF های مبتنی بر ایمیدازولات استفاده شود(۷۳).

مائو و همکارانش نشان دادند که کپسوله‌سازی و استخراج DNA[30] که به‌عنوان یک پلتفرم ذخیره‌سازی داده‌های

[28] Postsynthetic Modification Synthesis

[29] Microfluidics-Assisted Synthesis

فوق‌العاده شناخته می‌شود، درون MOF ها در مدت زمان کوتاه ۱۰ و ۵ دقیقه به‌ترتیب برای ذخیره‌سازی داده‌های خودکار و یکپارچه انجام می‌شود. DNA microlibrary@MOFsنه تنها از پایداری بالاتری برخوردار بود، بلکه امکان بازیابی سریع داده‌ها پس از پیرشدن را نیز فراهم کرد(۷۴).

**جدول۱. مزایا و معایب برخی از روش های سنتز چارچوب های فلزی-آلی.**

| روش سنتز | مزایا | معایب |
|---|---|---|
| سالونرمال | سنتز تک مرحله ای | نیازمند حلال زیاد |
| | تک بلورینگی | |
| | دمای متوسط | زمان طولانی انجام واکنش |
| مایکروویو | ایجاد فاز خاص با کیفیت بالا | تولید صنعتی تقریبا سخت |
| | بلورینگی سریع | تک بلور سازی چالش برانگیز |
| | مورفولوژی یکنواخت | |
| الکتروشیمیایی | شرایط واکنش ملایم | بازدهی کمتر |
| | نمک‌های فلزی مورد نیاز نیستند | نیاز به اتمسفر نیتروژن |
| | زمان کم واکنش | |
| | تعدیل زمان بلورینگی | |
| | روش دوست دار | تک بلور سازی چالش |
| سونوشیمیایی | محیط زیست | برانگیز |
| مکتنیوشیمیایی | هسته زایی همگن | |
| | روش دوست دار محیط زیست | بلورینگی کمتر |
| | زمان کم واکنش | کاهش در حجم حفرات |
| | انجام واکنش در دمای محیط | |
| | خطر کم | |

## ۷- نتیجه گیری

چارچوب های آلی-فلزی مواد متخلخل بلوری هستند که در آنها فلز به صورت ثابت قرار گرفته و یک ساختار متخلخل و صلب ایجاد می‌کنند و از لیگاندهای پل‌زننده مختلف استفاده می‌کنند(۷۵) و اخیراً در حوزه شیمی مواد به عنوان یکی از جدیدترین اعضای خانواده مواد متخلخل، به طور چشمگیری مورد توجه قرار گرفته اند. این مواد در مقایسه با مواد متخلخل سنتی، مزایای منحصر به فردی ارائه می‌دهند و تأثیر قابل توجهی بر آینده ترکیبات متخلخل خواهند داشت. روش‌های سنتز مختلف منجر به تولید MOF هایی با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوت می‌شوند. در این مقاله مروری

[30] Deoxyribonucleic Acid

به بررسی ساختار، طبقه‌بندی، نام‌گذاری و هم چنین روش‌های سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی پرداخته شده است. به طور کل در این گزارش توضیح داده شده است که چگونه MOF ها می‌توانند طبقه‌بندی و سنتز شوند و ویژگی‌های جالبی داشته باشند. اگرچه روش‌های سنتی سنتز هیدرو/سولووترمال به‌طور گسترده‌ای در سنتز MOFها استفاده شده‌اند، روش‌های غیرمتعارف و جدید مانند الکتروشیمیایی، مکانیوشیمیایی، سونوشیمیایی، سنتز با کمک مایکروویو و غیره در حال ظهور هستند. . این روش‌های نوین معمولاً تحت شرایط واکنش ملایم‌تری انجام می‌شوند و می‌توانند برای تولید ترکیبات با ویژگی‌ها و اندازه‌های ذرات مختلف مورد استفاده قرار گیرند. بدون شک، MOFها در آینده به روش‌های ساده، آسان، سبز و کم‌هزینه تهیه خواهند شد. تحقیقات در زمینه MOFها به سرعت در حال گسترش در دانشگاه‌ها و صنعت است. چارچوب های فلزی-آلی به‌عنوان یک ماده جدید بالقوه با قابلیت انطباق فوق‌العاده و توانایی حل بسیاری از چالش‌های جهانی قرن ۲۱ شناخته می‌شوند. بیشتر تلاش‌ها در آینده بر توسعه مواد جدید از طریق سنتز سبز، انجام تحقیقات بنیادی برای افزایش تنوع ساختاری MOF ها و استفاده از این مواد در کاربردهای بالقوه متمرکز خواهد بود.

## ۸-منابع


1. Li D, Yadav A, Zhou H, Roy K, Thanasekaran P, Lee C. Advances and Applications of Metal-Organic Frameworks (MOFs) in Emerging Technologies: A Comprehensive Review. Global Challenges. 2024;8(2):2300244.
2. Zhou H-C, Long JR, Yaghi OM. Introduction to metal–organic frameworks. ACS Publications; 2012. p. 673-4.
3. Letchumanan I, Wani AA, Shaari N, Beygisangchin M, Kamarudin SK, Karim NA. Metal–Organic Frameworks as a Catalyst and Catalyst Support in Fuel Cells: From Challenges to Catalytic Application. Chemical Engineering & Technology. 2024;47(11):e202300580.
4. Mirkovic I, Lei L, Ljubic D, Zhu S. Crystal growth of metal–organic framework-5 around cellulose-based fibers having a necklace morphology. ACS omega. 2019;4(1):169-75.
5. Xing X-S, Fu Z-H, Zhang N-N, Yu X-Q, Wang M-S, Guo G-C. High proton conduction in an excellent water-stable gadolinium metal–organic framework. Chemical communications. 2019;55(9):1241-4.
6. Hu C, Xiao J-D, Mao X-D, Song L-L, Yang X-Y, Liu S-J. Toughening mechanisms of epoxy resin using aminated metal-organic framework as additive. Materials Letters. 2019;240:113-6.
7. Yang H, Bright J, Kasani S, Zheng P, Musho T, Chen B, et al. Metal–organic framework coated titanium dioxide nanorod array p–n heterojunction photoanode for solar water-splitting. Nano Research. 2019;12:643-50.

8. Tranchemontagne DJ, Mendoza-Cortés JL, O'keeffe M, Yaghi OM. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks. Chemical Society Reviews. 2009;38(5):1257-83.
9. Zou R, Abdel-Fattah AI, Xu H, Zhao Y, Hickmott DD. Storage and separation applications of nanoporous metal–organic frameworks. CrystEngComm. 2010;12(5):1337-53.
10. Batten SR, Champness NR, Chen X-M, Garcia-Martinez J, Kitagawa S, Öhrström L, et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). Pure and Applied Chemistry. 2013;85(8):1715-24.
11. Batten SR, Neville SM, Turner DR. Coordination polymers: design, analysis and application: Royal Society of Chemistry; 2008.
12. Yaghi OM, O'Keeffe M, Ockwig NW, Chae HK, Eddaoudi M, Kim J. Reticular synthesis and the design of new materials. Nature. 2003;423(6941):705-14.
13. Park KS, Ni Z, Côté AP, Choi JY, Huang R, Uribe-Romo FJ, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2006;103(27):10186-91.
14. Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, Millange F, Dutour J, Surblé S, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. Science. 2005;309(5743):2040-2.
15. Tong P, Liang J, Jiang X, Li J. Research progress on metal-organic framework composites in chemical sensors. Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2020;50(4):376-92.
16. Ning H, Lu L. Isoreticular Metal-Organic Framework-3 (IRMOF-3): From Experimental Preparation, Functionalized Modification to Practical Applications. Polymers. 2024;16(15):2134.
17. Sarkar S, Grønbech TBE, Mamakhel A, Bondesgaard M, Sugimoto K, Nishibori E, et al. X-ray Electron Density Study of the Chemical Bonding Origin of Glass Formation in Metal–Organic Frameworks. Angewandte Chemie International Edition. 2022;61(22):e202202742.
18. Banerjee R, Phan A, Wang B, Knobler C, Furukawa H, O'Keeffe M, et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO2 capture. Science. 2008;319(5865):939-43.
19. Li B, Wen H-M, Zhou W, Chen B. Porous metal–organic frameworks for gas storage and separation: what, how, and why? The journal of physical chemistry letters. 2014;5(20):3468-79.
20. Cavka JH, Jakobsen S, Olsbye U, Guillou N, Lamberti C, Bordiga S, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. Journal of the American Chemical Society. 2008;130(42):13850-1.
21. Murray LJ, Dincă M, Long JR. Hydrogen storage in metal–organic frameworks. Chemical Society Reviews. 2009;38(5):1294-314.
22. Getachew N, Chebude Y, Diaz I, Sanchez-Sanchez M. Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2. Journal of Porous Materials. 2014;21:769-73.

catalysis. Nature. 2000;404(6781):982-6.
30. Saad A, Gobeaux F, Bon V, Plana-Ruiz S, Sicard C, Frégnaux M, et al. Tailoring the dynamics of DUT-5 nanocrystals: from rigid nanoparticles to flexible nanowires. 2024.
31. Yang S, Sun J, Ramirez-Cuesta AJ, Callear SK, David WI, Anderson DP, et al. Selectivity and direct visualization of carbon dioxide and sulfur dioxide in a decorated porous host. Nature chemistry. 2012;4(11):887-94.
32. Ahnfeldt T, Guillou N, Gunzelmann D, Margiolaki I, Loiseau T, Férey G, et al. [Al4 (OH) 2 (OCH3) 4 (H2N-bdc) 3]· x H2O: A 12-Connected Porous Metal–Organic Framework with an Unprecedented Aluminum-Containing Brick. Angewandte Chemie International Edition. 2009;48(28):5163-6.
33. Nadar SS, Vaidya L, Maurya S, Rathod VK. Polysaccharide based metal organic frameworks (polysaccharide–MOF): a review. Coordination Chemistry Reviews. 2019;396:1-21.
34. Greathouse JA, Kinnibrugh TL, Allendorf MD. Adsorption and separation of noble gases by IRMOF-1: grand canonical Monte Carlo simulations. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2009;48(7):3425-31.
35. Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, Vodak D, Wachter J, O'Keeffe M, et al. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. Science. 2002;295(5554):469-72.
36. Pan Y, Liu Y, Zeng G, Zhao L, Lai Z. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8)
23. Chen B, Wang X, Zhang Q, Xi X, Cai J, Qi H, et al. Synthesis and characterization of the interpenetrated MOF-5. Journal of Materials Chemistry. 2010;20(18):3758-67.
24. Zhu X, Li B, Yang J, Li Y, Zhao W, Shi J, et al. Effective adsorption and enhanced removal of organophosphorus pesticides from aqueous solution by Zr-based MOFs of UiO-67. ACS applied materials & interfaces. 2015;7(1):223-31.
25. Surblé S, Serre C, Mellot-Draznieks C, Millange F, Férey G. A new isoreticular class of metal-organic-frameworks with the MIL-88 topology. Chemical communications. 2006(3):284-6.
26. Kandelous YM, Nikpassand M, Fekri LZ. Recent Focuses in the Syntheses and Applications of Magnetic Metal–Organic Frameworks. Topics in Current Chemistry. 2024;382(4):30.
27. Khan PN, Pahan S, Sengupta A, Dasgupta K, Vincent T. Post-Synthetically Modified Metal Organic Framework Functionalized with a 1, 2-Dihydroxybenzene Chelating Unit for Efficient Removal of Thorium and Uranyl Ions from Radioactive Waste. ACS Sustainable Resource Management. 2024;1(12):2530-8.
28. Abazari R, Sanati S, Bajaber MA, Javed MS, Junk PC, Nanjundan AK, et al. Design and Advanced Manufacturing of NU-1000 Metal–Organic Frameworks with Future Perspectives for Environmental and Renewable Energy Applications. Small. 2024;20(15):2306353.
29. Seo JS, Whang D, Lee H, Jun SI, Oh J, Jeon YJ, et al. A homochiral metal–organic porous material for enantioselective separation and

prototypical zeolitic imidazolate framework. Chemistry of Materials. 2009;21(8):1410-2.
44. Tranchemontagne DJ, Hunt JR, Yaghi OM. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. Tetrahedron. 2008;64(36):8553-7.
45. Lee Y-R, Kim J, Ahn W-S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. Korean Journal of Chemical Engineering. 2013;30:1667-80.
46. Rehman A, Farrukh S, Hussain A, Pervaiz E. Synthesis and effect of metal–organic frame works on CO2 adsorption capacity at various pressures: a contemplating review. Energy & environment. 2020;31(3):367-88.
47. Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. Chemical reviews. 2012;112(2):933-69.
48. Mueller U, Schubert M, Teich F, Puetter H, Schierle-Arndt K, Pastre J. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. Journal of Materials Chemistry. 2006;16(7):626-36.
49. Wu Y, Kobayashi A, Halder GJ, Peterson VK, Chapman KW, Lock N, et al. Negative Thermal Expansion in the Metal–Organic Framework Material Cu3 (1, 3, 5-benzenetricarboxylate) 2. Angewandte Chemie International Edition. 2008;47(46):8929-32.
50. Mueller U, Puetter H, Hesse M, Wessel H, Guzmann M, Huff J, et al. Method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material. Google Patents; 2012.
nanocrystals in an aqueous system. Chemical Communications. 2011;47(7):2071-3.
37. Ramirez JR, Yang H, Kane CM, Ley AN, Holman KT. Reproducible synthesis and high porosity of mer-Zn (Im) 2 (ZIF-10): exploitation of an apparent double-eight ring template. Journal of the American Chemical Society. 2016;138(37):12017-20.
38. Sumida K, Rogow DL, Mason JA, McDonald TM, Bloch ED, Herm ZR, et al. Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks. Chemical reviews. 2012;112(2):724-81.
39. Wang C-C, Ying JY. Sol− gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. Chemistry of materials. 1999;11(11):3113-20.
40. Shi X, Zhu G, Qiu S, Huang K, Yu J, Xu R. Zn2 [(S)-O3PCH2NHC4H7CO2] 2: a homochiral 3D zinc phosphonate with helical channels. Angewandte Chemie (International ed in English). 2004;43(47):6482-5.
41. Biemmi E, Christian S, Stock N, Bein T. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1. Microporous and Mesoporous Materials. 2009;117(1-2):111-7.
42. Shi J, Zhang J, Tan D, Cheng X, Tan X, Zhang B, et al. Rapid, room-temperature and template-free synthesis of metal-organic framework nanowires in alcohol. ChemCatChem. 2019;11(8):2058-62.
43. Cravillon J, Münzer S, Lohmeier S-J, Feldhoff A, Huber K, Wiebcke M. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a

synthesis of the microporous metal–organic framework Cu3 (BTC) 2 at ambient temperature and pressure: an efficient and environmentally friendly method. Materials Letters. 2009;63(1):78-80.
60. Zacher D, Yusenko K, Bétard A, Henke S, Molon M, Ladnorg T, et al. Liquid-phase epitaxy of multicomponent layer-based porous coordination polymer thin films of [M (L)(P) 0.5] type: importance of deposition sequence on the oriented growth. Chemistry–A European Journal. 2011;17(5):1448-55.
61. Bai M, Zhang JB, Cao LH, Li YP, Wang DZ. Zinc (II) and cadmium (II) metal complexes with bis (tetrazole) ligands: synthesis and crystal structures. Journal of the Chinese Chemical Society. 2011;58(1):69-74.
62. Shekhah O. Layer-by-layer method for the synthesis and growth of surface mounted metal-organic frameworks (SURMOFs). Materials. 2010;3(2):1302-15.
63. Abazari R, Mahjoub AR, Shariati J. Synthesis of a nanostructured pillar MOF with high adsorption capacity towards antibiotics pollutants from aqueous solution. Journal of hazardous materials. 2019;366:439-51.
64. Bakhtiari N, Azizian S. Nanoporous carbon derived from MOF-5: a superadsorbent for copper ions. ACS omega. 2018;3(12):16954-9.
65. Moradi E, Rahimi R, Safarifard V. Sonochemically synthesized microporous metal–organic framework representing unique selectivity for detection of Fe3+ ions. Polyhedron. 2019;159:251-8.
66. Wang X, Chen W, Zhang L, Yao T, Liu W, Lin Y, et al. Uncoordinated
51. Schlesinger M, Schulze S, Hietschold M, Mehring 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 and Mesoporous Materials. 2010;132(1-2):121-7.
52. Boldyrev V, Tkáčová K. Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects. Journal of materials synthesis and processing. 2000;8:121-32.
53. Pichon A, Lazuen-Garay A, James SL. Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework. CrystEngComm. 2006;8(3):211-4.
54. Suslick KS, Choe S-B, Cichowlas AA, Grinstaff MW. Sonochemical synthesis of amorphous iron. nature. 1991;353(6343):414-6.
55. Bang JH, Suslick KS. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. Advanced materials. 2010;22(10):1039-59.
56. Luche J-L. Synthetic organic sonochemistry: Springer Science & Business Media; 2013.
57. Sono T, Mingos D, Baghurst D, Lickiss P. Novel energy source for reactions. The new chemistry In: Hall N (editor) Cambridge: Syndicate of the University of Cambridge. 2004.
58. Qiu L-G, Li Z-Q, 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. Chemical communications. 2008(31):3642-4.
59. Li Z-Q, Qiu L-G, Xu T, Wu Y, Wang W, Wu Z-Y, et al. Ultrasonic

amine groups of metal–organic frameworks to anchor single Ru sites as chemoselective catalysts toward the hydrogenation of quinoline. Journal of the American Chemical Society. 2017;139(28):9419-22.
67. Kalaj M, Cohen SM. Postsynthetic modification: an enabling technology for the advancement of metal–organic frameworks. ACS Central Science. 2020;6(7):1046-57.
68. Mandal S, Natarajan S, Mani P, Pankajakshan A. Post-synthetic modification of metal–organic frameworks toward applications. Advanced Functional Materials. 2021;31(4):2006291.
69. Kou W-T, Yang C-X, Yan X-P. Post-synthetic modification of metal–organic frameworks for chiral gas chromatography. Journal of Materials Chemistry A. 2018;6(37):17861-6.
70. Bumstead AM, Pakamorė I, Richards KD, Thorne MF, Boyadjieva SS, Castillo-Blas C, et al. Post-synthetic modification of a metal–organic framework glass. Chemistry of Materials. 2022;34(5):2187-96.
71. Zhu C, Peng Y, Yang W. Modification strategies for metal-organic frameworks targeting at membrane-based gas separations. Green Chemical Engineering. 2021;2(1):17-26.
72. Koryakina IG, Bachinin SV, Gerasimova EN, Timofeeva MV, Shipilovskikh SA, Bukatin AS, et al. Microfluidic synthesis of metal-organic framework crystals with surface defects for enhanced molecular loading. Chemical Engineering Journal. 2023;452:139450.
73. Echaide-Górriz C, Clément C, Cacho-Bailo F, Téllez C, Coronas J. New strategies based on microfluidics for the synthesis of metal–organic frameworks and their membranes. Journal of Materials Chemistry A. 2018;6(14):5485-506.
74. Mao C, Wang S, Li J, Feng Z, Zhang T, Wang R, et al. Metal–organic frameworks in microfluidics enable fast encapsulation/extraction of DNA for automated and integrated data storage. ACS nano. 2023;17(3):2840-50.
75. Soni S, Bajpai PK, Arora C. A review on metal-organic framework: Synthesis, properties and ap-plication. Characterization and Application of Nanomaterials. 2020;3(2):87-106.