

مروری بر ساختار، روش های سنتز و کاربردهای چارچوب های فلز-آلی

سارا سبحانی^۱، مجید روزی فر^{۲*}

^۱ بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ۷۱۷۴۵، ایران

^۲ گروه، شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

چکیده: چارچوب های فلز - آلی (MOFs) که به عنوان پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل شناخته می شوند، در سال های اخیر توجه محققان بی شماری را به خود جلب کرده است. این ساختارها یک دسته جدید از مواد متخلخل هستند، که بوسیله اتصال یون ها یا کلاسترها فلزی با لیگاندهای آلی چند دندانه توسط پیوندهای کووالانسی تشکیل می شوند. پلیمرهای کوئوردیناسیونی در مقایسه با دیگر ترکیبات متخلخل مانند زئولیت ها، سیلیکا و کربن فعال به دلیل قابلیت تنظیم سطح حفره، اندازه، شکل و گروههای عاملی سطح حفره هایشان به عنوان موادی چند منظوره با خواص متفاوت مطرح هستند. به همین دلیل این ترکیبات در زمینه های متفاوت از جمله ذخیره سازی و جذب گازها، ساخت انواع سنسورها، جداسازی مواد، پزشکی، بیولوژیک، کاربردهای زیست محیطی و کاتالزوری کاربرد دارند.

کلمات کلیدی: چارچوب های فلز-آلی، مواد متخلخل، سنتز، کاتالیزور.

magedarm93@gmail.com

(۱) [۸-۱۳]. اندازه حفره MOFs را می توان با افزایش طول لینکرهای آلی و بدون تغییر واحدهای ساختاری ثانویه از چند آنگستروم تا چندین نانومتر تغییر داد. اما باید توجه داشت که در صورت بزرگتر شدن حفره ها، منافذ موجود در MOF می توانند علاوه بر ورود مولکول مهمان، شبکه های بین مولکولی تشکیل دهند که این امر باعث کاهش چشمگیر اندازه منافذ می شود.

استفاده از لیگاندهایی که می توانند حاوی گروه های عاملی مختلفی باشند و همچنین لیگاندهایی با طول متفاوت که توانایی اتصال با فلزات یا خوشه های مختلف را دارند، باعث شده تا تنوع ساختاری نامحدودی برای چارچوب های فلز-آلی وجود داشته باشد (شکل ۲) [۱۷-۱۴].

حفره های موجود در شبکه پلیمری باعث می شود که این ترکیبات در زمینه هایی مانند جداسازی گاز یا مایع، ذخیره سازی گاز، تبادلگر آنیونی و کاتیونی، کاتالیزگر ناهمگن و ... کاربرد داشته

۱- مقدمه

به عنوان یک کلاس جدید از مواد کریستالی بسیار متخلخل که از یون ها یا خوشه های فلزی و اتصال دهنده های آلی ساخته شده اند، چارچوب های فلز-آلی (MOF) که پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل (PCPs) نیز نامیده می شوند، در دو دهه گذشته توجه طیف وسیعی از دانشمندان و مهندسان را به خود جلب کرده اند [۱-۴]. MOFs مواد مولکولی هیبریدی، کریستالی و معدنی آلی هستند که توسط اتصال دهنده های آلی بین گره های فلزی، یا واحد های ساختمانی ثانویه (SBUs) و لیگاند های چند دندانه آلی ساخته می شوند [۷-۵]. با توجه به اندازه گروه های معدنی، لیگاند های آلی و همچنین توپولوژی ساختار، MOFs می توانند دارای منافذ و حفره هایی با اندازه های مختلف از چند آنگستروم تا چندین نانومتر باشند (شکل

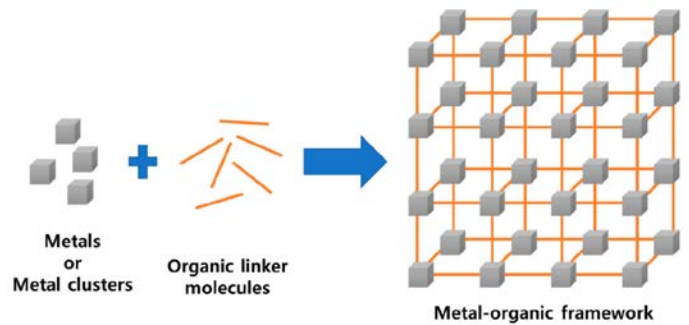
پروفیسور عمر یاغی برای اولین بار در سال ۱۹۹۵ اصطلاح چارچوب های فلز-آلی را ابداع کرد، سنتز MOFs را تعمیم داد و بسیاری از مفاهیم کلیدی مانند واحدهای ساختمانی ثانویه و سنتز هم شبکه را معرفی کرد [۲۹-۳۱]. در نتیجه تحقیقات پیشگام توسط یاغی، کیتاگاوا، فری، زاوروتکو، لین، کیم و بسیاری دیگر، زمینه تحقیقات MOF در دو دهه گذشته شاهد رشد تصاعدی بوده است. یک مثال قابل توجه MOF-5 ساخته شده از پیوند دهنده های ترفتالات ساده و SBU's چهار وجهی Zn₄O است که اولین بار توسط یاغی در سال ۱۹۹۹ گزارش شد [۳۱].

MOF-5 مساحت سطح ظاهری بسیار بالاتری نسبت به اکثر زئولیت ها نشان داد. ویژگی های منحصر به فرد MOFs، از جمله تنوع ساختاری، قابلیت تنظیم، مساحت سطح بالا و عامل دار بودن، آنها را به مواد بسیار متنوع با کاربردهای بالقوه در بسیاری از زمینه ها از جمله جذب و جداسازی گاز، سنسور شیمیایی، انتقال دارو، کاتالیزور و فتوکاتالیزگر تبدیل کرده است [۳۲-۳۵]. چندین نوع MOF به طور گسترده برای مطالعه این کاربردها استفاده شده است.

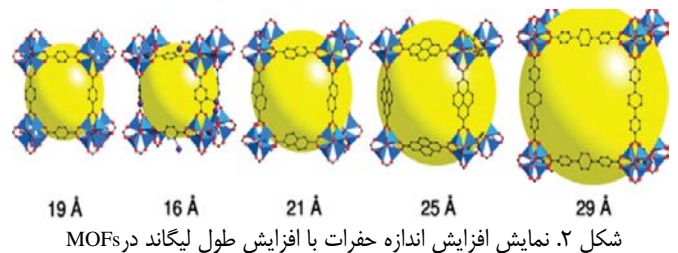
۲- ساختار چارچوب های فلز-آلی

ساختار چارچوب های فلز-آلی شامل واحدهای ساختاری ثانویه هستند که توسط لیگاندهای آلی به صورت شبکه از طریق پیوندهای کوئوردیناسیونی به هم متصل می شوند. به طور معمول، پیوندهای آلی ای که حاوی جفت های تکمی مبتنی بر N یا O هستند می تواند با یون های فلزی در SBU ها کوئوردینه شود و شبکه های سه بعدی، دو بعدی یا در موارد نادری یک بعدی را تشکیل دهند (شکل ۳) [۳۶-۳۸].

لیگاندهای آلی و یون های فلزی به عنوان واحدهای سازنده اولیه در شکل گیری این چارچوب ها نقش دارند که در آن یون های فلزی در راس ها به عنوان گره و لیگاندهای آلی به عنوان پل، مراکز فلزی را به یکدیگر وصل می کنند. تاکنون از فلزات واسطه و همچنین فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و ... به عنوان فلز گره در ساختار MOF ها استفاده شده است. به عنوان نمونه گره های فلزی می توانند یک یون فلزی منفرد مانند Al³⁺، Fe³⁺ یا Cr³⁺ باشند، یا می توانند خوشه های فلزی کوچکی مانند Zn₄O یا



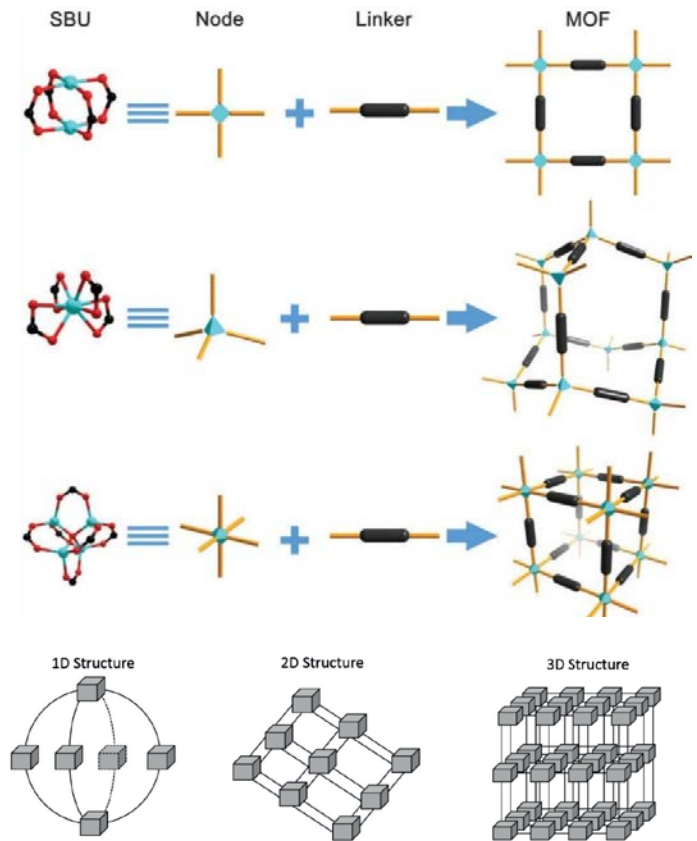
شکل ۱. نمایشی از ساختار چارچوب فلز-آلی



باشند [۲۲-۱۸]. ویژگی قابل توجه آنها، تخلخل بوده که اجازه می دهد مولکول مهمان به داخل حفره نفوذ کند. شکل و اندازه حفرات، شکل و اندازه مولکول مهمان را انتخاب می کند. در واقع مواد حفره دار اجازه ورود و خروج مولکول های مهمان را به داخل مولکول های میزبان از طریق حفرات سطح می دهند. در پلیمر های کوئوردیناسیونی که بلور تشکیل می دهند نمی توان به راحتی فضای خالی یافت، زیرا چنانچه در این ترکیبات منافذ خالی یافت شود، بوسیله نفوذ یون های همراه یا مولکول های حلال و یا مولکول های آلی اضافی، پر می شوند. از آنجائیکه این مولکول ها با پیوند کووالانسی متصل شده اند، براحتی می توان آنها را از ترکیب جدا کرد [۱۶، ۱۷، ۲۳]. بنابراین MOFs شکاف بین زئولیت های دارای منافذ به اندازه آنگستروم و مواد سیلیسی مزوپور را با منافذ به اندازه نانومتر پر می کنند. انعطاف پذیری که با آن می توان هندسه، اندازه و عملکرد اجزای تشکیل دهنده را تغییر داد، MOFs را به زمینه تحقیقاتی بسیار جذاب تری نسبت به زئولیت ها و مواد سیلیسی مزوپور تبدیل کرده است [۲۷-۲۴].

ایده MOFs را می توان در کشف رنگ آبی پروس جستجو کرد که اولین بار توسط سازنده رنگ یوهان یاکوب دیزباخ آلمانی در سال ۱۷۰۶ سنتز شد [۲۸]. اگرچه در چند دهه گذشته مقالات زیادی در مورد پلیمرهای کوئوردیناسیونی به طور پراکنده در متون علمی گزارش شده است، کار اصلی ریچارد رابسون در سال ۱۹۸۰ پایه و اساس پلیمرهای کوئوردیناسیونی را ایجاد کرد.

مخلوط می‌شوند. حلال‌های اپروتیک عمومی برای سنتز MOFs عبارتند از دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، دی‌اتیل‌فرمامید (DEF)، ۱-متیل-۲-پیرولیدون (NMP)، دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO)، تولوئن و استونیتریل. حلال‌های پروتیک معمولی مانند اتانول، متانول و حلال‌های مخلوط نیز برای سنتز MOFs تا به حال بکار رفته است. پیش‌سازهای مراکز فلزی و لیگاندهای آلی همراه با حلال در یک ظرف در بسته یا اتوکلاو ریخته می‌شوند. اگر از آب به عنوان حلال استفاده شود، به این روش هیدروترمال گفته می‌شود. از جمله پارامترهای تاثیرگذار در ساختار چارچوب، حلال، غلظت، دما، فشار، زمان، pH و ... می‌باشد. دما یک عامل مهم در سنتز MOF است. هنگامی که دمای واکنش بالاتر از دمای جوش حلال باشد، به آن واکنش سولوترمال و هنگامی که دمای واکنش پایین‌تر از نقطه جوش حلال باشد غیرگرمایی گفته می‌شود. شکل هندسی کریستال‌های تولید شده بسیار زیاد تحت تاثیر دمای واکنش قرار دارد. از ویژگی‌های این روش می‌توان به کنترل دقیق شکل، اندازه ساختار MOF و تولید بلور اشاره کرد (شکل ۴) [۴۶-۵۰].



شکل ۳. الف) تشکیل MOFs از واحدهای ساختاری معدنی و لیگاندهای آلی و ب) نمایش ساختارهای تک بعدی، دو بعدی و سه بعدی MOF

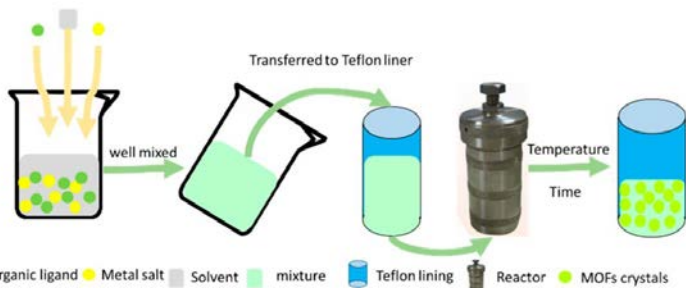
FeO_3 - باشند [۳۹-۴۲].

۳- روش‌های سنتز چارچوب‌های فلز-آلی

به طور کلی، MOFs از طریق روش‌های مختلفی مانند روش هیدرو(سولو)ترمال، به کمک مایکروویو، با کمک امواج فراصوتی، مکانیکی و الکتروشیمیایی سنتز می‌شوند. بیشتر این روش‌ها در فاز مایع انجام می‌شود. با افزودن حلال، نمک‌های فلزی و لیگاندهای آلی را بهتر می‌توان مخلوط کرد تا ساختارها و بلورهای هماهنگی به دست آید. در ادامه توضیح مختصری از چند روش سنتز این ترکیبات بیان شده است.

۳-۱- سنتز به روش هیدرو(سولو)ترمال

روش‌های حلال‌گرمایی به دلیل راحتی، عملکرد آسان و بهره‌وری بالا، از گسترده‌ترین روش‌ها برای سنتز MOFs هستند [۴۳-۴۵]. در این روش ابتدا، پیش‌سازهای مراکز فلزی و لیگاندهای آلی در یک حلال آلی اپروتیک یا پروتیک حل یا

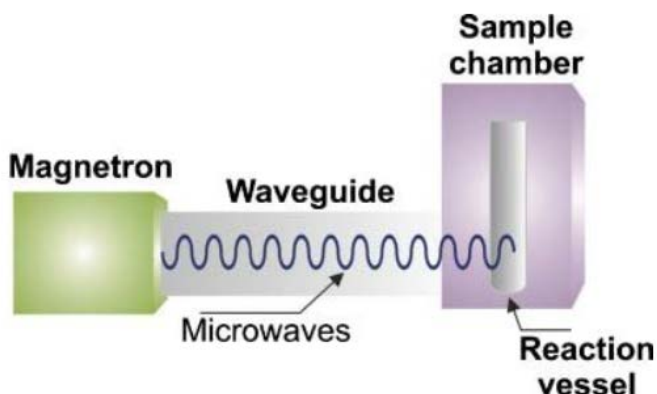


شکل ۴. نمایش کلی روش سنتز هیدروترمال

۳-۲- سنتز مکانیکی شیمیایی

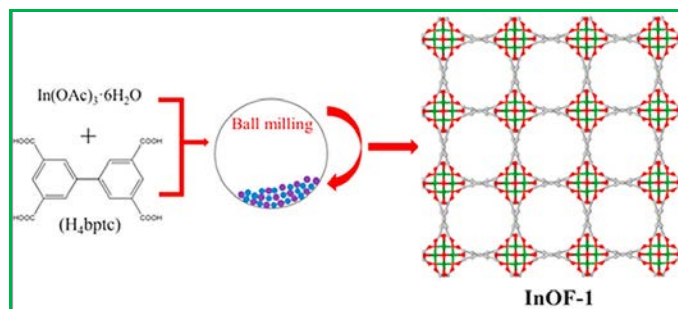
این روش شامل تکمیل واکنش شیمیایی به وسیله نیروی مکانیکی است. مزیت اصلی این روش عدم استفاده از حلال‌های آلی سرطان‌زا، سمی و مضر برای محیط زیست می‌باشد. در این روش معمولاً به جای نمک‌های فلزی از اکسیدهای فلزی به عنوان مواد اولیه استفاده می‌شود. سنتز مکانیکی شیمیایی یک روش ساده، اقتصادی و سازگار با محیط زیست است. اما در این روش معمولاً مقدار کمی محصول تشکیل می‌شود که یکی از معایب این روش می‌باشد [۵۱-۵۳]. چن و همکارانش چارچوب فلز-آلی مبتنی بر ایندیوم (InOF-1) را با پایداری عالی در آب

مایکروویو تکمیل شد. در حالیکه در روش حلال گرمایی ۲۴ ساعت زمان نیاز است. شکل ۸ مقایسه روش سولوترمال و این روش را در سنتز UiO-67 نشان می دهد [۵۷].

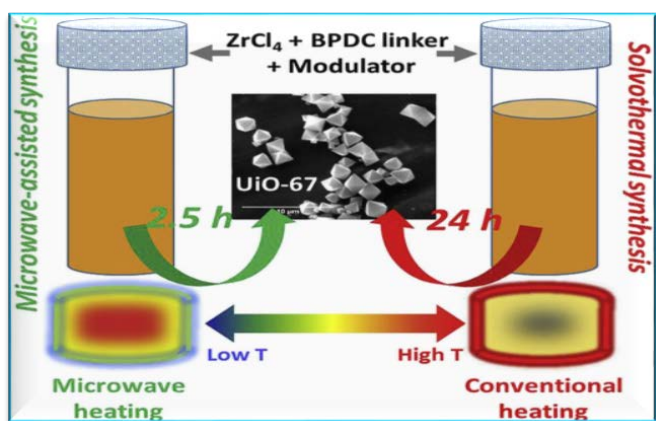


شکل ۷. نمایش شماتیک اجزای اصلی یک آون مایکروویو تک حالت که برای تحقیقات علمی طراحی شده است

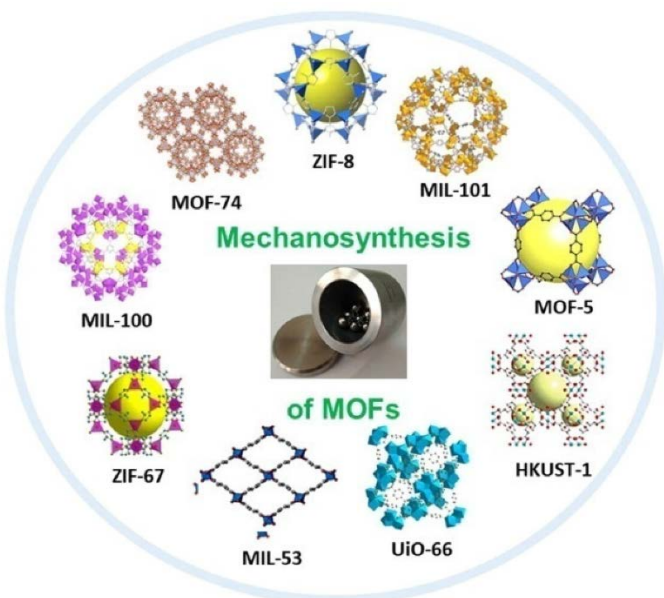
با این روش سنتز کردند. این ترکیب توانایی بالقوه در جذب و جداسازی گاز CO₂ از خود نشان داد (شکل ۵) [۵۴]. علاوه بر این، شکل ۶ برخی از MOFs سنتز شده توسط این روش را نشان می دهد که از پایداری و قدرت جذب گاز خوبی برخوردار هستند [۵۵].



شکل ۵. سنتز InOF-1 بوسیله روش مکانیکی شیمیایی



شکل ۸. نمایشی از مقایسه روش سولوترمال و میکروویو در سنتز UiO-67



شکل ۶. سنتز مکانیکی شیمیایی برخی از چارچوب های فلز-آلی

۳-۴- سنتز تحت امواج فراصوت

در این سنتز، محلولی از مخلوط واکنش تحت امواج فراصوت (۲۰ کیلوهرتز تا ۱۰ مگاهرتز) قرار می گیرد. در این روش که در زمان کوتاه بلورهای کوچک تشکیل می شود، تابش امواج فراصوت می تواند دما و فشار بسیار بالایی را در محیط واکنش ایجاد کند که منجر به ایجاد گرمای بسیار شدید منطقه ای شده و منجر به افزایش سرعت تشکیل چارچوب فلز-آلی می شود. این روش، از طریق شتاب هسته همگن، باعث کاهش زمان تبلور شده و اندازه ذرات به طور قابل توجهی کوچکتر از سنتز به روش سولوترمال می شود. شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (FESEM) از MOF-5 را با روش سولوترمال و همچنین تحت امواج فراصوت

۳-۳- سنتز به کمک مایکروویو

سنتز به کمک مایکروویو روشی سریع برای سنتز MOFs ارائه می دهد. بلورهایی با اندازه نانو با تابش مخلوط واکنش با امواج مایکروویو تولید می شوند (شکل ۷). از مزایای این سنتز می توان به بازده بالا، زمان واکنش کمتر، انتخاب فاز، کنترل مورفولوژی و کاهش اندازه ذرات اشاره کرد [۵۶]. فن و همکاران سنتز چارچوب های فلز-آلی مبتنی بر زیرکونیوم به کمک مایکروویو را انجام دادند. آن ها تخلخل و راندمان را با تغییر کمیت های تعیین کننده زمان واکنش و دما مقایسه کردند. واکنش در دو ساعت در

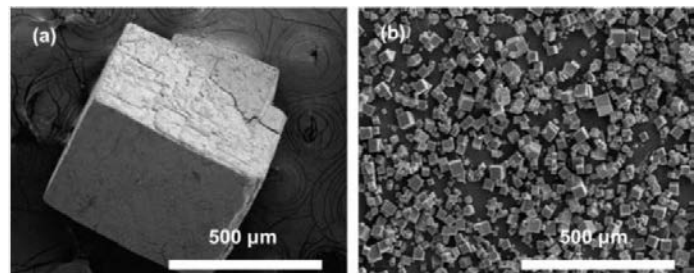
توجه بسیاری از محققین به حذف آلاینده های زیستی معطوف شده است. یکی از پدیده هایی که به طور عمده در تغییرات آب و هوایی جهانی (بیشتر در دهه های گذشته) دخیل بوده است، انتشار گازهای گلخانه ای است که یکی از مخرب ترین مسائل نیز در این زمینه می باشد. با وجود استفاده زیاد از ژئولیت ها و کربن های فعال، این جاذب-های جامد سنتی ظرفیت جذب گاز پایین و جداسازی انتخابی دارند. بنابراین، محققان به دنبال راههایی برای کاهش انتشار این گازها هستند که با افزایش گرمای زمین یک تهدید جدی برای منافع عمومی به شمار میروند [۵۸ و ۶۴].

MOFs به دلیل مساحت سطح بالا، قابلیت تنظیم حفرات، ساختارها و توپولوژی های قابل طراحی و کنترل و توانایی داشتن گروه های عاملی مختلف بر روی چارچوب، کاندیدای عالی برای جذب و جداسازی گازها هستند. این ترکیبات توانایی جذب و ذخیره سازی مولکول های گازی مانند: هیدروژن، متان، اتان، پروپان، بوتان، دی اکسید کربن و اکسیدهای نیتروژن دار را دارند. عوامل مختلفی مانند اندازه حفرات، مراکز فلزی غیر اشباع و قطبیت گروه های عاملی بر روی دیواره حفرات، در جذب بهتر گاز توسط MOFs می تواند تاثیر گذار باشد. برای مثال، مطالعات نشان داده است که MOF-74، MOF-200، MIL(101) و... می توانند خواص ذخیره سازی گازی بالایی داشته باشند (شکل ۱۱) [۶۵-۶۸].

۴-۲- کاربرد به عنوان حسگر

سنجش گازهای متداول و ترکیبات آلی فرار (VOCs) مانند هیدروکربن های آروماتیک و آلیفاتیک، کتون ها، الکل ها، آلدئیدها و هیدروکربن های کلردار با حساسیت و گزینش پذیری بالا برای پایش آلاینده-های محیطی، کنترل انتشار گازهای گلخانه ای و نیازهای امنیت داخلی (به عنوان مثال، شناسایی آنالیت های هدف مضر یا خطرناک در ایست های بازرسی فرودگاه) از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی ابزاری مؤثر برای جداسازی، شناسایی و کمی سازی مخلوط های پیچیده آنالیت های گازی است [۶۳ و ۶۹-۷۱]. MOFs ای که از اتصال کاتیون های فلزی و پیوندهای آلی تشکیل می شوند، به دلیل تنوع یون های فلزی،

نشان می دهد. کریستال های به دست آمده از این روش کوچکتر از بلورهایی هستند که با استفاده از گرمایش به دست می آیند (۲۵-۵ میکرو متر در مقابل ۹۰۰ میکرو متر). مزایای این روش این است که به طور کلی سریع، اقتصادی، تکرارپذیر و سازگار با محیط زیست است. در این حالت، کیفیت بلور و زمان واکنش به وسیله قدرت امواج قابل کنترل است [۵۸].



شکل ۹. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از MOF-5 تهیه شده تحت (الف) سنتز حلال گرمایی و (ب) امواج فرا صوت

۴-۳ ویژگی ها و کاربرد چارچوب های فلز-آلی

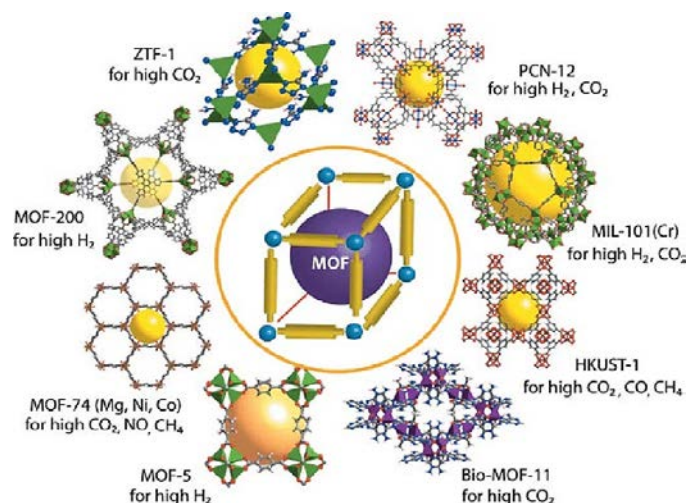
MOFs به دلیل مساحت سطح زیاد، تنوع ساختار، قابلیت تنظیم حفرات، دانسیته کم و پایداری خوب آنها در دمای بالا می توانند برای کاربردهای متنوعی مورد استفاده قرار بگیرند. این ترکیبات به طور قابل توجهی در موارد زیر استفاده شده اند: جذب ترکیبات گوناگون، کاتالیزگرهای انتخاب گزین، حسگرهای مولکولی، ذخیره گازها، دارورسانی، فعالیت های بیولوژیکی و همچنین در جداسازی، مغناطیس، نیمه رساناها و غیره [۵۹-۶۳]. در ادامه به اختصار درباره ی برخی از کاربردهای این ترکیبات توضیحاتی آورده شده است شکل ۱۰ کاربردهای کلی MOFs را نشان می دهد.



شکل ۱۰. نمایشی از کاربردهای مختلف MOFs

۴-۱- ذخیره سازی و جداسازی گاز

در حال حاضر به دلیل اهمیت حیاتی مسائل زیست محیطی،



شکل ۱۱. نمایش برخی از MOFs که توانایی جذب و ذخیره سازی گاز زیادی دارند.

پیوند های آلی و نحوه اتصال یون های فلزی به پیوندهای آلی، ویژگی های طراحی بی نظیری را در مقایسه با سایر کلاس های مواد نانو متخلخل به MOF ارائه می کند. این ویژگی های طراحی شامل درجه بالایی از تنوع ساختاری و خواص شیمیایی و فیزیکی قابل تنظیم است که امکان استفاده از MOFs برای کاربردهای حسگر که اخیراً مورد بررسی قرار گرفته را مناسب کرده است. این ترکیبات به دلیل گزینش پذیری شیمیایی مناسب و همچنین پایداری مکانیکی، حرارتی و شیمیایی بالا نسبت به تغییرات محیطی مانند رطوبت، نور و دما حساسیت بالایی را نشان می دهند. علاوه بر این دارای خاصیت لومینسانسی هستند و به همین جهت به عنوان حسگر مورد استفاده قرار می گیرند. در میان MOFs مختلف، چارچوب های ساخته شده از MOFs گروه IV مبتنی بر فلزات زیر کونیوم، تیتانیوم، هافنیوم و سرییم، به دلیل پایداری شیمیایی قابل توجه آنها در محدوده وسیع تری از pH و در آب، به ویژه برای حسگرهایی که نیاز به عملیات در محیط های آبی دارند، مورد توجه قرار گرفته اند [۷۲، ۷۳]. شکل ۱۲ انواع حسگر و محدودیت های مختلف انواع حسگرها و توانایی MOFs در حل این مشکلات را نشان می دهد.

۳-۴- دارورسانی در MOFs

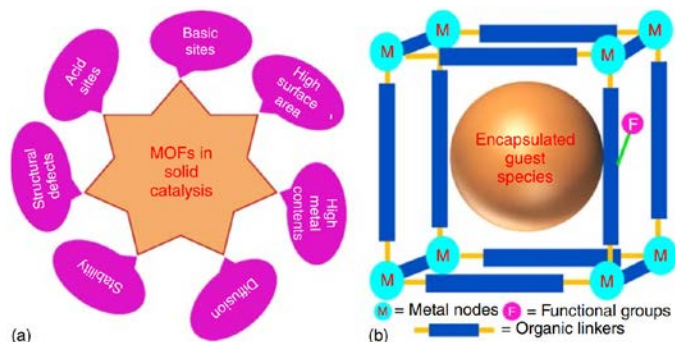
یکی از مهم ترین چالش ها در تحقیقات دارورسانی، انتقال مؤثر داروها در بدن با استفاده از نانوحامل های غیرسمی است. برخی از الزامات یک درمان کارآمد با نانوحامل ها عبارتند از: (۱) کنترل

شکل ۱۲. محدودیت های عمده انواع حسگر مشترک و ظرفیت MOFs برای حل چنین مسائلی عمده ای.

رهاسازی و جلوگیری از "اثر انفجار"، (۲) کنترل تخریب و مهندسی سطح آن، (۳) قابلیت تشخیص با روش های مختلف تصویربرداری، (۴) به طور مؤثر داروهای با ظرفیت بارگذاری بالا را به دام اندازد. علاوه بر این موارد، سمیت و سازگاری زیستی دو معیار مهم دیگر مربوط به مواد در نظر گرفته شده به عنوان یک حامل دارویی جدید بالقوه می باشد [۷۳-۷۵].

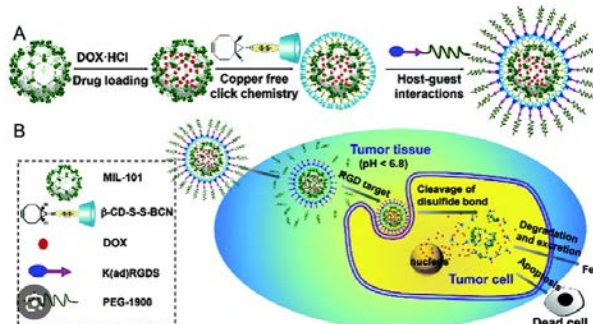
MOFs را به دلیل امکان تنظیم گروه های عاملی موجود بر روی سطح و تنظیم اندازه منافذ، می توان به عنوان مواد بهینه دارورسانی در نظر گرفت. اما یک چالش بسیار مهم و حائز اهمیت وجود پدیده تنفس در چارچوب و امکان تغییر در ابعاد حفره می باشد که به دلیل حضور گروه های قابل چرخش و انعطاف پذیر روی اتصال دهنده آلی است. این پدیده سبب می شود که چارچوب فلز-آلی بتواند مولکول های با ابعاد بزرگتر از روزنه ورودی چارچوب را در خود جای دهند [۷۶-۷۸]. این ترکیبات مزایای هر دو گروه انتقال دهنده ی آلی و معدنی را دارا هستند. مشکل استفاده از چارچوب های فلز-آلی به عنوان حامل های دارورسان اندازه کوچک حفرات آنها می باشد که اغلب در دسته ی میکروحفره ها قرار دارند و سبب می شود تعداد مولکول های آلی را که می توانند جذب کنند، محدود شود. برای حل این مشکل چارچوب های فلز-آلی با ساختار مزوحفره مورد توجه می باشند. چارچوب های فلز-آلی MIL-101 و Fe-MIL-100 که دارای منافذ بزرگتر هستند، برای جذب دارو مورد استفاده قرار گرفته اند که معمولاً این ترکیبات غیرسمی مبتنی بر فلز مانند Fe-MOFs به دلیل سازگاری زیستی و پایداری بالا در محیط زیست برای سیستم های دارورسانی انتخاب می شوند (شکل ۱۳) [۷۹، ۸۰].

این دسته از مواد متخلخل می باشد [۹۰]. تمام MOFs دارای سه قسمت مختلف هستند: (الف) گره های فلزی، (ب) لیگندهای آلی و (ج) حفره. بنابراین می توان گفت این مواد می توانند به سه شیوه مختلف از جمله، (الف) ایجاد یک جایگاه فلزی غیر اشباع به عنوان اسید لوئیس (ب) ایجاد یک گروه عاملی واکنش پذیر بر روی یک لیگاند آلی و یا عامل دار کردن لیگاندها با استفاده از یک فرایند پسا سنتزی و (ج) ورود جایگاه های کاتالیزگری به فضای حفره به عنوان کاتالیزور عمل کنند (شکل ۱۴) [۹۱].



شکل ۱۴. (الف) ویژگی های MOFs برای کاتالیزگر ناهمگن و (ب) نمایش مراکز مختلف فعال کاتالیستی MOFs

ویژگی هایی که MOFs را به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن ایده آل معرفی می کنند عبارتند از: (۱) تنوع ساختاری بی سابقه، (۲) ماهیت ذاتی هیبرید آلی- معدنی، (۳) وجود مراکز فلزی غیر اشباع و لیگاندهای آلی در دسترس، (۴) پتانسیل طراحی منطقی، و (۵) تخلخل بالا که می تواند به عنوان فضای فیزیکی برای تثبیت نانوذرات فلزی، اکسیدهای فلزی، کمپلکس های فلزی کوئوریناسیونی، و سایر ترکیبات کاتالیزگری بکار گرفته شوند. با این حال، استفاده از MOFs اولیه اغلب در کاربردهای کاتالیزوری، به دلایل حساسیت به رطوبت و پایداری شیمیایی/حرارتی کم محدود می باشد. علاوه بر این، بسیاری از این ترکیبات اولیه به عنوان کاتالیزور کارایی چندانی از خود نشان نمی دهند، زیرا جایگاه های فلزی آنها کاملاً توسط پیوندهای آلی اشباع شده است تا از دسترسی آزاد مولکول های واکنش دهنده به جایگاه های فلزی، کاتالیزوری جلوگیری شود [۹۲-۹۴]. با این وجود، MOFs می توانند از طریق اصلاح پسا سنتزی جایگاه های فعال کاتالیزوری (به عنوان مثال، کمپلکس شیف-باز، کاتالیزور همگن فعال، کمپلکس فلز-آلی، آنزیم، فلز و نانوذرات اکسید فلز) به دست آورند تا با حفظ ساختار حفرات منحصر به



شکل ۱۳. نمایشی از (الف) بارگذاری دارو و روش اصلاح پس از سنتز (ب) روش تحویل داروی هدف قرار دادن تومور و روش درمانی سرطان سیستم چند منظوره دارورسانی مبتنی بر MOF

۴-۴- چارچوب های فلز-آلی به عنوان کاتالیزگر

کاتالیزور یکی از راه حل های حیاتی جامعه توسعه یافته ما است، زیرا بسیاری از فرآیندهای شیمیایی را می توان با استفاده از کاتالیزور به صورت مقرون به صرفه انجام داد. برخی از واکنش های کاتالیزوری از جمله جفت شدن، اپوکسیداسیون، اکسیداسیون و هیدروژناسیون، اهمیت زیادی در سنتز آلی و فرآیندهای صنعتی دارند. به طور سنتی، این واکنش ها توسط سیستم های کاتالیزوری همگن مانند نمک های فلزی و کمپلکس های فلز-آلی انجام می شود. گرچه این سیستم های کاتالیزوری به خاطر افزایش فعالیت شناخته می شوند، اما اغلب ناپایدار هستند و به دلیل عدم وجود یک تثبیت کننده پس از یک سیکل کاتالیزوری ممکن است تخریب شده و کارایی خود را از دست بدهند. از سوی دیگر، سیستم های کاتالیزوری ناهمگن، که با کمک یک تثبیت کننده یا بستر مناسب برای سیستم های کاتالیزوری همگن تهیه می شوند، عموماً با قابلیت استفاده مجدد خوب (به عنوان مثال، از طریق جداسازی از مخلوط واکنش) کارآمد هستند [۸۱-۸۵]. بنابراین، در سال های اخیر، تعدادی از مواد جامد مانند پلی استایرن، MCM-41، کیتوزان و نانوذرات Fe₃O₄ به عنوان بستر مورد استفاده قرار گرفته اند [۸۶-۸۹]. با این وجود، استفاده از آنها در شرایط واکنش همچنان می تواند از نظر متغیرهای کلیدی (مانند راندمان کاتالیزوری، پایداری، قابلیت استفاده مجدد، بارگذاری کم و پراکندگی ضعیف) محدود شود. در نتیجه، تلاش های زیادی برای کشف بسترهای کاتالیزور ناهمگن جدید برای غلبه بر چنین محدودیت هایی انجام شده است. استفاده از MOFs به عنوان کاتالیزگر، یکی از اولین کاربردهای

فرد خود، خواص کاتالیزوری خود را به طور قابل توجهی بهبود بخشند.

۴-۵- چارچوب های فلز-آلی به عنوان فتوکاتالیزگر

فتوکاتالیز روشی مناسب و سازگار با محیط زیست برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی است. اولین کار در زمینه تبدیل انرژی خورشیدی با استفاده از فتوکاتالیزگرهای TiO_2 می باشد که توسط فوجی شیما و هوندا در سال ۱۹۷۲ گزارش شده است. پس از آن پیشرفت های زیادی در این زمینه تا به امروز صورت گرفته است [۹۵].

صنایع شیمیایی که در آن بیش از ۸۰ درصد فرآیندهای واکنش برای افزایش راندمان تولید به کاتالیزور نیاز دارند، در طول دهه ها سهم بسزایی در رشد اقتصادی و تنوع محصول داشته است. اگرچه روش های ترموکاتالیستی مرسوم هنوز نقش مهمی در شیمی مدرن ایفا می کنند، چندین موضوع متعاقب مانند آلودگی محیطی و مصرف بیش از حد سوخت های فسیلی، مردم را مجبور می کند تا برای بهبود کیفیت زندگی تغییراتی در حالت توسعه ایجاد کنند. توسعه استراتژی های کارآمد برای سنتز شیمیایی پایدار و سازگار با محیط زیست بدون شک به یکی از ضروری ترین و چالش برانگیزترین موضوعات دهه های اخیر تبدیل شده است. با الگو گرفتن از فرآیند فتوسنتز طبیعی، فتوکاتالیزگر به طور گسترده ای به عنوان یک روش ایده آل برای حل بحران فعلی و حتی آغاز انقلاب صنعتی بعدی در نظر گرفته شده است [۹۶-۹۸]. از زمانی که سخنرانی معروف «فتوشیمی آینده» توسط جاکومو سیامیکیان در سال ۱۹۱۲ ارائه شد، تلاش های زیادی برای بهره برداری از مواد فوتواکتیو برای کاربردهای عملی انجام شده است [۹۹]. در واقع پیشرفت بزرگی بدست نیامد تا اینکه اولین کار در زمینه تبدیل انرژی خورشیدی با استفاده از فتوکاتالیزگرهای TiO_2 توسط فوجی شیما و هوندا در سال ۱۹۷۲ گزارش شد. پس از آن کاربردهای فتوکاتالیزگر متعاقباً به جهات متعددی مانند تخریب فتوکاتالیزگری رنگ های آلی، کاهش فتوکاتالیزگری CO_2 ، تبدیل های آلی فتوکاتالیزگری، سنتز آمونیاک و غیره گسترش یافت [۱۰۰-۱۰۵].

مطالعات قبلی عمدتاً بر روی نیمه هادی های مبتنی بر فلزات غیر گرانبها) به عنوان مثال، ZnO ، TiO_2 ، CeO_2 و غیره و

همچنین کامپوزیت های آنها به دلیل سمیت کم، ارزان بودن و پایداری آنها انجام شده است. با این حال، اکثر آنها دارای فاصله نواری ذاتی بزرگ هستند، به طوری که تنها به تابش فرابنفش (UV) پاسخ می دهند، که باعث ایجاد بسیاری از نتایج نامطلوب در تبدیل های آلی فتوکاتالیزگری انتخابی می شود. با توجه به پیوند شیمیایی نسبتاً ضعیف برخی از مولکول های آلی، فوتون های UV با انرژی فوق العاده بالا می توانند به راحتی لایه ها یا ترکیبات آلی را در یک واکنش خاص تجزیه کنند. در نتیجه، گزینش پذیری کاهش می یابد. علاوه بر این، ساختار غیر قابل تنظیم مواد نیمه هادی معمولی توسعه بیشتر آنها را در زمینه فتوکاتالیزگر محدود می کند [۱۰۶-۱۱۲]. بنابراین، بررسی مواد فتوکاتالیستی کارآمد، پایدار و مقرون به صرفه برای جایگزینی مواد سنتی بسیار ضروری است. چارچوب های فلز-آلی، به عنوان یک دسته از شبکه های کوئوریناسیونی جدید، در ابتدا به عنوان فتوکاتالیست های بالقوه به دلیل مکانیزم منحصر به فرد تحریک و انتقال بار پیشنهاد شدند. در بین کاتالیزهای ناهمگن، استفاده از MOFs به عنوان فتوکاتالیزگر عمدتاً بر دو جنبه استوار است. اول اینکه، MOFs بکر به عنوان فتوکاتالیست، این مواد متخلخل نه تنها به دلیل مزایای فیزیکی ذکر شده، بلکه به دلیل مزایای شیمیایی (وجود مکان های فلزی آزاد، مراکز فلزی غیر اشیاع و حتی اتصال دهنده های آلی فعال کاتالیزوری) می توانند خود به عنوان کاتالیزور عمل کنند [۱۱۳]. علاوه بر این، برخی از MOFs می توانند به عنوان نیمه هادی عمل کنند مانند MOF-5، MIL-101-Fe و UiO-66 که در آن انتقال انرژی از پیوند دهنده آلی به SBU صورت می گیرد. با این حال، اکثر MOFs اصلاح نشده به عنوان فتوکاتالیست دارای یک فاصله نواری بزرگ هستند که فقط می تواند به نور UV پاسخ دهد، که کاربرد بیشتر آنها را بسیار محدود می کند. MOFs اصلاح نشده به عنوان فتوکاتالیست، فتوکاتالیست های فرصت طلب نیز نامیده می شدند، به این معنی که این نوع فتوکاتالیست ها کمیاب هستند و به سختی قابل تنظیم هستند [۱۱۴-۱۱۷]. علاوه بر این، بسیاری از MOFs بکر به عنوان فتوکاتالیست صرفاً به نور UV حساس هستند و طول عمر حالت های برانگیخته برای انجام فعالیت کاتالیزوری بسیار کوتاه است، که عملی بودن را در زیر نور خورشید محدود می کند. بنابراین (۲) اصلاح پسا سنتزی MOFs

3. G. Zhang, L. Jin, R. Zhang, Y. Bai, R. Zhu, and H. Pang, *Coord. Chem. Rev.* 439, 213915 (2021).
4. U. Ryu et al., *Coord. Chem. Rev.* 426, 213544 (2021).
5. D. Farrusseng, S. Aguado, and C. Pinel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 48, 7502 (2009).
6. M. Najafi et al., *Coord. Chem. Rev.* 454, 214332 (2022).
7. H.-C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, *ACS Publications*, 112, 673-674 (2012).
8. M. D. Allendorf and V. Stavila, *CrystEngComm*, 17, 229 (2015).
9. E. Kianfar and H. Sayadi, *Carbon Letters*, 32,1645(2022).
10. W. Lu et al., *Chem. Soci. Rev.* 43, 5561 (2014).
11. S.N. Nangare, A. G. Patil, S. M. Chandankar, and P. O. Patil, *J. Nanostructure Chem.* 13, 197(2023).
12. R.-B. Lin, Z. Zhang, and B. Chen *Acc. Chem. Res.* 54, 3362 (2021).
13. S. Dutt, A. Kumar, and S. Singh, *Clean Technol.* 5, 140 (2023).
14. F. G. Cirujano, N. Martin, and L. H. Wee, *Chem.Mater.* 32, 10268 (2020).
15. W. Fan et al., *J. Mater. Chem. A.*, 6, 24486 (2018).
16. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science*, 295, 469 (2002).

به منظور کاهش فاصله نواری، و افزایش ناحیه جذب صورت می‌گیرد.

۵- نتیجه گیری

چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان یک بستر بسیار متنوع و قابل تنظیم برای طراحی کاتالیزورهای جامد یکنواخت ساختاری، پدید آمده‌اند. کاتالیزورهای چندمنظوره MOF بسیار فعال از طریق تعدادی استراتژی جدید پاساستزی، از جمله عامل‌دار کردن در پیوند دهنده‌ها/لیگندهای MOF، عامل‌دار کردن در MOF SBU، و به دام افتادن گونه‌های فعال کاتالیستی (مانند نانوذرات فلزی، کمپلکس‌های فلزی و مولکول‌های آلی) در منافذ، کانال‌ها و حفره‌های MOF توسعه یافته‌اند. با توجه به اینکه نور منبع انرژی پاک است، فوتوکاتالیز می‌تواند از نور، به ویژه نور خورشیدی فراوان و همه جا حاضر، برای تولید سوخت‌های پاک، اصلاح محیط زیست و سنتز سبز استفاده کند. بنابراین اعتقاد بر این است که یکی از ایده‌آل‌ترین راه‌ها برای مقابله با کمبود انرژی در سراسر جهان و آلودگی محیط زیست استفاده از نور برای شروع واکنش‌های شیمیایی که به طور رایج تنها در دمای بالا انجام می‌شود، پایدار و سبز در نظر گرفته می‌شود، زیرا نه تنها مصرف انرژی را کاهش می‌دهد، بلکه اثرات مخرب زیست محیطی مرتبط با صنایع شیمیایی را نیز کاهش می‌دهد. فوتوکاتالیزور همواره به عنوان یک فناوری امیدوارکننده و ایده‌آل برای دستیابی به تبدیل انرژی پاک در نظر گرفته شده است و واکنش‌های اکسیداسیون انتخابی ناشی از نور در سنتز آلی به عنوان یکی از سریع‌ترین زمینه‌های در حال رشد و در حال ظهور بوده است. با توجه به این، ساختارهای قابل تنظیم چارچوب‌های فلز-آلی به یک پلت فرم قدرتمند برای ساخت سیستم‌های فوتوکاتالیست کارآمد با عملکردهای متنوع تبدیل شده‌اند

مراجع

1. W. Nong, J. Wu, R. A. Ghiladi, and Y. Guan, *Coord. Chem. Rev.* 442, 214007 (2021).
2. Z. Wang, G. Chen, and K. Ding, *Chem. Rev.* 109, 322 (2009).

29. P. Charpin, M. Nierlich, D. Vigner, M. Lance, and D. Baudry, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* 43, 1465 (1987).
30. B. F. Hoskins and R. Robson, *Journal of the American Chemical Society*, 111, 5962 (1989).
31. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *nature*, 402, 276 (1999).
32. J.-R. Li, J. Sculley, and H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* 112, 869 (2012).
33. Z. Hu, B. J. Deibert, and J. Li, *Chem. Soci.Rev.* 43, 5815(2014).
34. J. Della Rocca, D. Liu, and W. Lin, *Acc. Chem. Res.* 44, 957(2011).
35. J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, and C.-Y. Su, *Chem.Soci. Rev.* 43, 6011 (2014).
36. M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. rev.* 112, 675 (2012).
37. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, *Nature*, 423, 705 (2003).
38. H. Deng et al., *Science*, 327, 596 (2010).
39. J. A. Johnson, S. Chen, T. C. Reeson, Y. S. Chen, X. C. Zeng, and J. Zhang, *Chem. Eur. J.* 20, 7632 (2014).
40. D. Feng et al., *Nat. Commun.* 5, 5723 (2014).
41. T.-F. Liu et al., *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7813(2014).
42. D. Banerjee, H. Wang, B. J. Deibert, and J. Li, *Characterization, and Applications*, 1, 73 (2016).
17. D. K. Roh, H. Jae, H. Mun, J. H. Jo, and W. S. Chi, *Mater. Sci. Eng. B* 263, 114833 (2021).
18. M. Galizia, W. S. Chi, Z. P. Smith, T. C. Merkel, R. W. Baker, and B. D. Freeman, *Macromol.* 50, 7809 (2017).
19. B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, and O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* 117, 4823 (2005).
20. P. Kumar, A. Pournara, K.-H. Kim, V. Bansal, S. Rapti, and M. J. Manos, *Prog. Mater. Sci.* 86, 25(2017).
21. M. Kim, J. F. Cahill, H. Fei, K. A. Prather, and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 18082 (2012).
22. A. Bavykina, N. Kolobov, I. S. Khan, J. A. Bau, A. Ramirez, and J. Gascon, *Chem.rev.* 120, 8468 (2020).
23. R. Krishna, *J. Physical Chem. C*, 113, 19756 (2009).
24. M. Weyd, H. Richter, J. T. Kühnert, I. Voigt, E. Tusel, and H. Brüscke, *Chem. Ing. Tech.* 82, 1257 (2010).
25. A. Huang, F. Liang, F. Steinbach, and J. Caro, *J. Membr. Sci.* 350, 5 (2010).
26. A. Huang and J. r. Caro, *Chem. Mater* 22, 4353 (2010).
27. J. Caro, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 1, 77 (2011).
28. J. Bartoll, *Proceedings of the 9th International Conference on NDT of Art*, (2008).

56. J. Klinowski, F. A. A. Paz, P. Silva, and J. Rocha, Dalton Trans. 40, 321 (2011).
57. R. Vakili, S. Xu, N. Al-Janabi, P. Gorgojo, S. M. Holmes, and X. Fan, Microporous and Mesoporous Mater. 260, 45 (2018).
58. X. Han, K. Tao, Q. Ma, and L. Han, J. Mater. Sci. 29, 14697 (2018).
59. D. K. Yoo, G. Lee, M. M. H. Mondol, H. J. Lee, C. M. Kim, and S. H. Jhung, Coord. Chem. Rev. 474, 214868 (2023).
60. S. Gulati, S. Vijayan, S. Kumar, B. Harikumar, M. Trivedi, and R. S. Varma, Coord. Chem. Rev. 474, 214853 (2023).
61. J. Xu, J. Ma, Y. Peng, S. Cao, S. Zhang, and H. Pang, Chin Chem Lett . 34, 107527 (2023).
62. R. J. Kuppler et al., Coord. Chem. Rev. 253, 3042 (2009).
63. V. Isaeva and L. Kustov, Petroleum Chem. 50, 167 (2010).
64. A. E. Baumann, D. A. Burns, B. Liu, and V. S. Thoi, Commun. Chem, 2, 86 (2019).
65. Y.-R. Lee, J. Kim, and W.-S. Ahn, J. Chem. Eng. 30, 1667 (2013).
66. L. Zhang et al., ACS Sustain. Chem. Eng 7, 1667 (2018).
67. E. N. Augustus, A. Nimibofa, I. A. Kesiye, and W. Donbebe, Am. J. Environ. Prot. 5, 61 (2017).
68. M. A. Yattoo, J. Gupta, F. Habib, A. Alfantazi, Z. Ansari, and Z. Ahmad, (2023).
43. I. Pacheco-Fernández, M. Rentero, J. H. Ayala, J. Pasán, and V. Pino, Anal. Chim. Acta.133, 137 (2020).
44. N. Stock, Microporous and mesoporous materials, 129, 287 (2010).
45. R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Science, 319, 939 (2008).
46. J. Bedia, V. Muelas-Ramos, M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, J. J. Rodríguez, and C. Belver, Catal. 9, 52 (2019).
47. C.-W. Huang, V.-H. Nguyen, S.-R. Zhou, S.-Y. Hsu, J.-X. Tan, and K. C.-W. Wu, Sustain. Energy Fuels, 4, 504 (2020).
48. R. I. Walton, Chem. Soci. Rev. 31, 230 (2002).
49. V. F. Yusuf, N. I. Malek, and S. K. Kailasa, ACS omega, 7, 44507 (2022).
50. F. Zhang, Z. Li, T. Ge, H. Yao, G. Li, H. Lu, and Y. Zhu, Inorg. chem. 49, 3776 (2010).
51. S. Soni, P. K. Bajpai, and C. Arora, Characterization and Application of Nanomaterials, 3, 87 (2020).
52. V. Boldyrev and K. Tkáčová, J. mater. synth. process, 8, 121 (2000).
53. A. Pichon, A. Lazuen-Garay, and S. L. James, CrystEngComm, 8, 211 (2006).
54. Y. Chen et al., Chem. Eng. Sci. 158, 539 (2017).
55. S. Głowniak, B. Szczeńniak, J. Choma, and M. Jaroniec, Mater. Today, 46, 109 (2021).

84. F. X. Li, X. Xamena, A. Abad, A. Corma, and H. Garcia, *J. Catal.* 250, 294 (2007).
85. F. X. Felpin and E. Fouquet, *ChemSusChem.* 1, 718 (2008).
86. M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani, and A. Jabbari, *J. Porous Mater.* 23, 967 (2016).
87. R. E. Malekshah, F. Shakeri, A. Khaleghian, and M. Salehi, *Int. J. Biol. Macromol.* 152, 846 (2020).
88. S. Jain and O. Reiser, *ChemSusChem.* 1, 534, (2008).
89. M. Aghajani and N. Monadi, *J. Iran. Chem. Soc.* 14, 963 (2017).
90. Y.-S. Kang, Y. Lu, K. Chen, Y. Zhao, P. Wang, and W.-Y. Sun, *Coord. Chem. Rev.* 378, 262 (2019).
91. Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang, and R. Cao, *Chem. Soc. Rev.* 46, 126 (2017).
92. A. Manjceevan and K. Velauthamurty, *CRC Press*, 99 (2023).
93. M. Opanasenko, A. Dhakshinamoorthy, Y. K. Hwang, J. S. Chang, H. Garcia, and J. Čejka, *ChemSusChem.* 6, 865 (2013).
94. K. Chen and C.-D. Wu, *Coord. Chem.Rev.* 378, 445 (2019).
95. A. Fujishima and K. Honda, *nature*, 238, 37 (1972).
96. W. Gong, Y. Liu, H. Li, and Y. Cui, " *Coord. Chem. Rev.* 420, 213400 (2020).
69. H.-Y. Li, S.-N. Zhao, S.-Q. Zang, and J. Li, *Chem. Soci. Rev.* 49, 6364 (2020).
70. M. Tomić, M. Šetka, L. Vojkúvka, and S. Vallejos, *Nanomater.* 11, 552 (2021).
71. B. Szulczyński and J. Gębicki, *Environments*, 4, 21 (2017).
72. E. F. Hasan Alzaimoor and E. Khan, *Crit Rev Anal Chem.* 1 (2023).
73. W. Cheng, X. Tang, Y. Zhang, D. Wu, and W. Yang, *Trends Food Sci Technol.* 112, 268 (2021).
74. H. D. Lawson, S. P. Walton, and C. Chan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 30, 7004 (2021).
75. P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, and G. Férey, *Angew. Chem.* 118, 6120 (2006).
76. S. He et al., *Acta Pharm. Sin. B.* 11, 2362 (2021).
77. M. Moharramnejad et al., *J Drug Deliv Sci Technol.* 104285 (2023).
78. M. Alhamami, H. Doan, and C.-H. Cheng, *Mater.* 7, 3198 (2014).
79. Y. Sun et al., *Nano-Micro Lett.* 12, 1 (2020).
80. R. Zhu et al., *Pharm.* 15, 1599 (2023).
81. J. A. Moulijn, M. Makkee, and A. E. Van Diepen, *John Wiley & Sons*, (2013).
82. C. Adams, *Catal.* 52, 924 (2009).
83. J. Hagen, *Industrial catalysis: a practical approach.* John Wiley & Sons, (2015).

110. S. Kreft, D. Wei, H. Junge, and M. Beller, *EnergyChem*, 2, 100044 (2020).
111. X. Huang, K. Zhang, B. Peng, G. Wang, M. Muhler, and F. Wang, *ACS Catal.* 11, 9618 (2021).
112. S. Zhang, H. Ye, J. Hua, and H. Tian, *EnergyChem*, 1, 100015 (2019).
113. F. L. i Xamena, O. Casanova, R. G. Tailleur, H. Garcia, and A. Corma, *J.Catal.* 255, 220 (2008).
97. F. Glaser and O. S. Wenger, *Coord. chem. rev.* 405, 213129 (2020).
98. C. M. Friend and B. Xu, *Acc. Chem. Res.* 50, 517 (2017).
99. G. Ciamician, *Science*, 36, 385 (1912).
100. K.-i. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *Electrochem. commun.* 2, 207 (2000).
101. S. Bandyopadhyay, A. G. Anil, A. James, and A. Patra, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 27669 (2016).
102. D. Li, M. Kassymova, X. Cai, S.-Q. Zang, and H.-L. Jiang, *Coord. Chem. Rev.* 412, 213262 (2020).
103. U. G. Akpan and B. H. Hameed, *J. Hazard. Mater.* 170, 520 (2009).
104. D. Friedmann, A. Hakki, H. Kim, W. Choi, and D. Bahnemann, *Green Chem.* 18, 5391 (2016).
105. S. Zhang, Y. Zhao, R. Shi, G. I. Waterhouse, and T. Zhang, *EnergyChem*. 1, 100013 (2019).
106. M. Ni, M. K. Leung, D. Y. Leung, and K. Sumathy, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 11, 401 (2007).
107. K. Qi, B. Cheng, J. Yu, and W. Ho, *J. Alloys Compd.* 727, 792 (2017).
108. X. Xu, C. Rando, P. Efstathiou, and J. T. Irvine, *Nature mater.* 11, 595 (2012).
109. J. Rengifo-Herrera, E. Mielczarski, J. Mielczarski, N. Castillo, J. Kiwi, and C. Pulgarin, *Appl. Catal B: Environmental*, 84, 448 (2008).



An overview on the structure, synthesis methods and applications of metal-organic frameworks

S. Sobhani^{1,2}, M. Rouzifar^{2*}

¹Department of Chemistry, College of Sciences, Shiraz University, Shiraz 71454, Iran.

²Department of Chemistry, College of Sciences, University of Birjand, Birjand, Iran.

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFS), which are known as porous coordination polymers, have attracted the attention of countless researchers in recent years. These structures are a new class of porous materials, which are formed by connecting metal ions or clusters with polydentate organic ligands by covalent bonds. Compared to other porous compounds such as zeolites, silica, and activated carbon, coordination polymers are considered multifunctional materials with different properties due to the ability to adjust the surface of the cavity, size, shape, and functional groups of the surface of their cavities. For this reason, these compounds are used in different fields, including gas storage and absorption, manufacturing of various sensors, material separation, medical, biological, environmental and catalysis applications.

Keywords: Metal-organic frameworks, Porous materials, Synthesis, Catalysis