

روش‌های سنتز و کاربردهای شبکه‌های (آلی - فلزی) (MOFs)

علی حفیظی، مهدی نیک‌نام شاهرک، علی احمدپور*، مرتضی مغربی، اکبر شاهسوند

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پیام نگار: ahmadpour@um.ac.ir

چکیده

شبکه‌های آلی فلزی ساختارهایی منظم، حاصل از پیوند (اتصال) مواد معدنی و آلی با یکدیگر هستند که به دلیل قابلیت کاربرد در زمینه‌های مختلف، سال‌هاست که مورد توجه محققین در بخش‌های مختلف صنعت و دانشگاه می‌باشند. کاربردهای گوناگون این مواد به دلیل برخی ویژگی‌های منحصر به فرد آنها نظیر سطح آزاد گسترده، استحکام حرارتی و مکانیکی بالا، چگالی پایین و تخلخل بسیار بالا در فرایندهای مختلف رو به افزایش است. در این مقاله سعی شده است به برخی از مهمترین دستاوردهای پژوهشی چند سال اخیر این نوع مواد در مصارف جذب انتخابی، ذخیره‌سازی هیدروژن، کاتالیزور، تابشی و رهاسازی دارو پرداخته شود.

کلمات کلیدی: شبکه‌های آلی فلزی، جذب گاز، جداسازی، کاتالیزور ناهمگن، خواص تابشی

۱- مقدمه

به طور کلی مواد متخلخل را می‌توان در دو دسته مواد متخلخل آلی و معدنی تقسیم‌بندی کرد که با توجه به خصوصیات و ویژگی‌هایشان، هر یک دارای مزایا و معایبی هستند. مواد متخلخل آلی سطح تماس بالایی دارند ولی حفراتشان به صورت یکنواخت و مرتب نیست. از طرف دیگر مواد متخلخل معدنی دارای حفراتی منظم و یک اندازه هستند و مقاومت بالای حرارتی و مکانیکی دارند ولی سطح تماسشان نسبت به مواد متخلخل آلی کمتر است [۱].

یک راه بسیار مناسب برای دستیابی به موادی با تمام مزایای دو گروه مذکور، استفاده از شبکه‌های (آلی - فلزی)^۱ است. با توجه به این موضوع، این مواد در حالی که دارای سطح تماس بالایی هستند، بسیار مقاوم بوده و دارای حفرات منظمی نیز می‌باشند. همان‌طور که از اسم این مواد مشخص است، MOF‌های حاصل از پیوند یون‌های

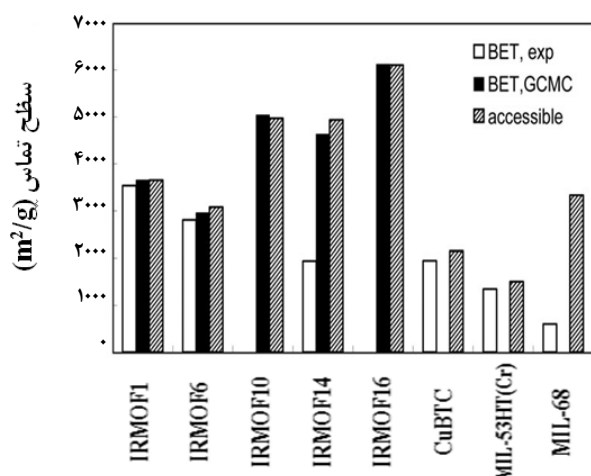
فلزی و اتصال‌دهنده‌های آلی می‌باشند که اولین نمونه آن را تامیک^۲ در سال ۱۹۶۵ سنتز کرد [۲]. هر چند از نمونه ساخته شده توسط تامیک در آن سال به عنوان ماده‌ای یاد می‌شود که امروزه به نام شبکه‌های (آلی - فلزی) یا MOF معروف است، اما تا حدود سه دهه پس از آن یعنی تا سال ۱۹۹۰ این نوع از مواد مورد توجه و بررسی قرار نگرفتند. نخستین مفهوم امروزی این مواد با نام شبکه‌های (آلی - فلزی) را نخستین بار یاقی^۳ و همکارانش در سال ۱۹۹۰ با تولید نخستین نمونه آن به نام (MOF-5)، به کار بردند. آنها در تولید این ماده از فلز روی و اتصال‌دهنده دی‌کربوکسیلیک اسید استفاده کرده بودند [۱].

در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی در زمینه کاربردهای مختلف این مواد گزارش شده است. این مواد دارای کاربردهای مختلفی در زمینه‌های جذب گاز، خالص‌سازی گازها، کاتالیزوری، مغناطیسی،

2. Tomic
3. Yaghi

1. Metal Organic Framework (MOF)

کرد. از میان روش‌های مذکور، هرچند روش حلال گرمایی دارای کاربرد وسیع‌تری است اما به علت مدت نسبتاً طولانی مورد نیاز (حدود چندین روز) گرایش‌ها به سمت استفاده از روش‌های سریع‌تر مانند مایکروویو در حال افزایش است. در ادامه به توضیح برخی از روش‌های پرکاربرد در این زمینه اشاره خواهد شد. لازم به ذکر است که سنتز یک نوع MOF خاص با روش‌های مختلف، لزوماً منجر به دستیابی به ویژگی‌های یکسان نخواهد شد [۷].



شکل ۲- سطح تماس چند نمونه MOF [۶]

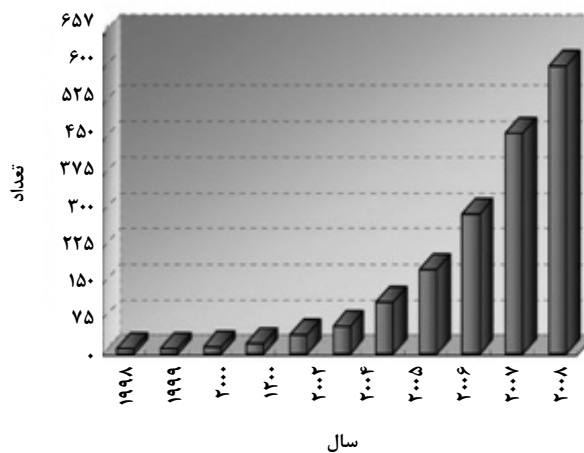
۱-۲ روش تبخیر حلال

در این روش مرحله رشد کریستال در محلول اشباع انجام می‌شود که با افزایش دما انحلال‌پذیری افزایش می‌یابد. کریستال‌های تشکیل شده با سرد کردن در محلول ظاهر می‌شوند که قابل جداسازی می‌باشند [۸].

۲-۲ روش نفوذ

اساس این روش، در تماس قرار دادن اجزای مختلف به صورت آرام است. جهت تماس آرام اجزای مختلف با هم می‌توان از نفوذ حلال مایع استفاده کرد. در این روش ابتدا دو لایه با چگالی‌های مختلف تشکیل می‌شود، یکی شامل محصولات در حلال و دیگری حلال تعلیقی است که این دو لایه با یک لایه حلال از هم جدا شده‌اند. حلال تعلیقی به آرامی در لایه جداکننده نفوذ می‌کند و رشد

تابشی و رهاسازی دارو می‌باشند [۳-۴]. در شکل (۱) تعداد مقالات رو به رشد بر روی انواع مختلفی از MOFها و کاربردهایشان مشاهده می‌گردد [۵].



شکل ۱- آمار تعداد مقالات مرتبط با MOFها در سال‌های اخیر [۵]

برخی ویژگی‌های منحصر به فرد این مواد مانند تخلخل بالا، سطح آزاد بالا، اندازهٔ حفرات یکنواخت و چگالی پایین توجهات بسیاری را به کاربرد این مواد در بخش‌های مختلف جلب کرده است. به عنوان مثال (MOF-177) دارای سطح فعال $5640 \text{ (m}^2/\text{g)}$ و (MIL-101) دارای سطح فعالی بیش از $5900 \text{ (m}^2/\text{g)}$ می‌باشند که در میان مواد متخلخل تقریباً بی‌نظیر است (شکل (۲)) [۵].

با توجه به کاربرد روز افزون این مواد در بخش‌های مختلف صنعتی و تحقیقاتی، در این مقاله ابتدا به مرور روش‌های سنتز شبکه‌های (آلی-فلزی) پرداخته می‌شود، سپس به بررسی برخی از مهمترین کاربردهای این مواد در بخش‌های جذب انتخابی گاز، ذخیره‌سازی هیدروژن، ذخیره‌سازی و رهاسازی دارو، کاتالیست و خواص تابشی آنها پرداخته خواهد شد.

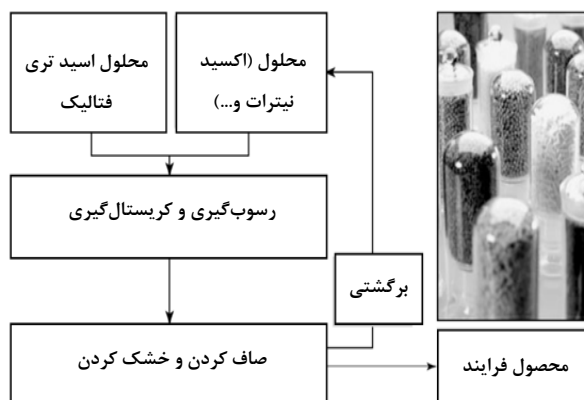
۲- روش‌های سنتز

روش‌های متنوعی برای سنتز این نوع از مواد بکار برده می‌شود که از جمله این روش‌ها می‌توان به روش نفوذ^۱، حلال گرمایی^۲، مایکروویو^۳، اولتراسونیک^۴ (فراصوت) و الکترولیز شیمیایی^۵ اشاره

4. Ultrasonic
5. Electrochemical

1. Diffusion Method
2. Solvothermal
3. Microwave

اولتراسونیک علاوه بر کاهش چشمگیر زمان سنتز مواد، امکان کنترل شکل و اندازه ذرات تولید شده را نیز به‌خوبی فراهم می‌آورد. به‌عنوان مثال در بسیاری از کارهای تحقیقاتی با استفاده از روش‌های مذکور، زمان سنتز انواع MOFها بین ۳۰ تا ۱۲۰ ثانیه و بازدهی آنها بین ۳۰ تا ۹۰ درصد گزارش شده است. اندازه ذرات با تغییر غلظت پیش ماده^۲ قابل کنترل می‌باشد [۱۰].



شکل ۳- نمای ساده مراحل سنتز MOFها با استفاده

از روش حلال گرمایی [۲]

۲-۵ روش الکترولیز شیمیایی

در این روش چند صفحه از فلز مورد نظر (مانند مس) با ضخامت معین (در حد میلی متر) به عنوان آنود در یک محلول حاوی اتصال‌دهنده مورد نظر (مانند اسید کربوکسیلیک) همراه با یک حلال قطبی (مانند متانول) و کاتد مس قرار داده می‌شود تا مجموعاً سل الکتروشیمیایی مورد نظر را تشکیل دهند. سل در یک مدت زمان معین (حدود یک ساعت) و در یک شدت معین از ولتاژ و آمپر قرار داده می‌شود تا رسوبات MOF تشکیل گردد. بعد از جداسازی رسوبات و خشک نمودن آنها، جاذب مورد نظر حاصل می‌گردد [۱۱]. شکل (۴) نمودار جریان این روش را نشان می‌دهد [۲، ۱۱]. در سال ۲۰۰۵ اولین سل الکتروشیمیایی مورد استفاده در تولید MOFها برای تولید (Cu-MOF) بکار گرفته شد (شکل (۵) - الف). همچنین تصویر SEM ساختار مذکور، به‌عنوان اولین MOF تولید شده به این روش را در شکل (۵) - ب) می‌توان مشاهده نمود [۱۱].

کریستال‌ها در سطح میانی اتفاق می‌افتد. روش دیگر تماس آرام واکنش‌دهنده‌ها نفوذ آرام واکنش‌دهنده و جداسازی با استفاده از یک مانع فیزیکی است. به‌عنوان مثال در این روش گاهی از ژل‌های مختلف جهت کاهش سرعت نفوذ و جلوگیری از تعلیق مواد توده‌ای استفاده می‌شود [۲، ۳].

۲-۳ روش حلال گرمایی

این روش که برای سنتز زئولیت‌ها نیز بسیار به‌کار برده می‌شود دارای دمای عملیاتی در محدوده $(80-260)^\circ\text{C}$ می‌باشد. عملیات حرارت دهی در داخل یک محیط بسته (اتوکلاو^۱) و توسط آون حرارتی انجام می‌شود. سرعت سرد کردن در نحوه رشد کریستال‌ها بسیار موثر است. به‌عنوان مثال در این روش ابتدا مقدار مشخصی از نمک $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و ترکیب آلی $(\text{S-HO}_3\text{PCH}_2\text{NHC}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H})$ را در آب حل کرده و سپس در طی همزدن تری اتانول آمین (TEA) برای تنظیم pH اضافه می‌گردد. مخلوط با $\text{pH}=6$ به مدت ۲ روز در یک اتوکلاو (160°C) قرار داده می‌شود. سپس کریستال‌های بی رنگ تشکیل شده را صاف کرده، با آب مقطر شستشو داده و در دمای اتاق برای خشک شدن قرار می‌دهند. کریستال‌های حاصل (JUC-14) هستند [۷]. بازدهی این روش به‌طور متوسط در حدود ۵۸٪ است. در شکل (۳) مراحل سنتز این روش به‌طور اجمالی نشان داده شده است [۷].

البته در این روش باید توجه داشت که مرحله صاف کردن و خشک کردن MOFها باید با دقت زیادی انجام شود، زیرا این مواد دارای تخلخل و سطح فعال بالایی هستند، به‌طوری‌که به‌راحتی ۵۰٪ تا ۱۵۰٪ وزنی حلال را در ساختارشان جذب می‌کنند. بنابراین پیشنهاد شده است که پیش از فعال‌سازی در دمای بالا، نسبت بالایی از حلال آب جذب شده تحت شرایط ملایمی از فشار و دما حذف گردد [۹].

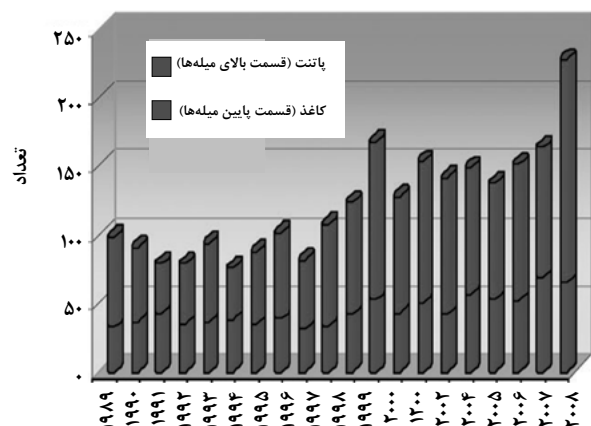
۲-۴ روش ماکروویو و اولتراسونیک

استفاده از امواج مایکروویو و اولتراسونیک (مافوق صوت) در مرحله حرارت دهی به جای استفاده از آون حرارتی، اصلی‌ترین تفاوت عملی این دو روش به روش (حلال-گرمایی) است. هر دو روش ماکروویو و

2. Precursor

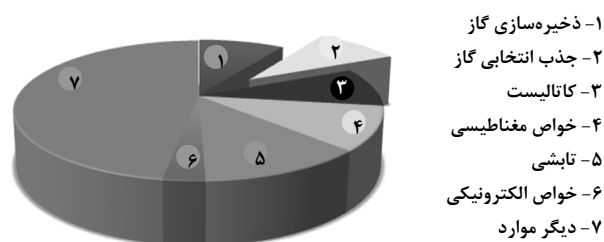
1. Autoclave

متخلخل آلی و شبکه‌های متخلخل (آلی-فلزی) به‌عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفته‌اند و برخی نیز امروزه در صنایع مختلف بکار می‌روند [۵]. شکل (۶) مقالات و پاتنت‌های بیست سال اخیر در زمینه جداسازی گازها به روش جذب سطحی را نشان می‌دهد.



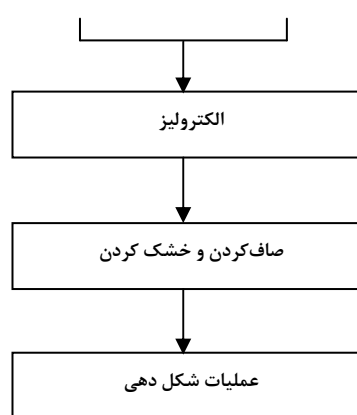
شکل ۶- مقالات و پاتنت‌های بیست سال اخیر در زمینه جداسازی گاز با جذب [۵]

ظرفیت جذب و انتخاب‌پذیری جاذب دو قاعده اصلی در جداسازی گازهاست. شبکه‌های متخلخل (آلی-فلزی) به دلیل سطح فعال زیاد، اندازه حفرات قابل تنظیم و خواص سطحی قابل کنترل، از جمله جاذب‌های ایده‌آل برای جذب انتخابی محسوب می‌شوند. همانطور که در شکل (۷) نیز نشان داده شده است، جذب انتخابی گاز و جداسازی، یکی از زمینه‌های فعال تحقیق در بخش MOFها است [۵]. در این قسمت به عنوان نمونه، جذب انتخابی اکسیژن و نیتروژن، جذب انتخابی گازها در MOFها با قابلیت تنظیم اندازه حفرات، و جذب انتخابی با استفاده از غشاهای MOF مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

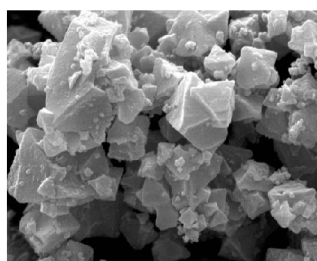


شکل ۷- کاربردهای مختلف شبکه‌های (آلی-فلزی) (MOF)

محلول آلی الکتروفلزی



شکل ۴- نمودار جریان سنتز MOF به روش الکترولیز شیمیایی [۲]



(ب)



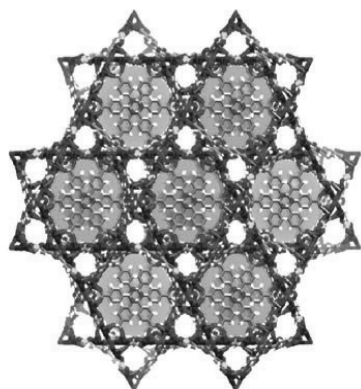
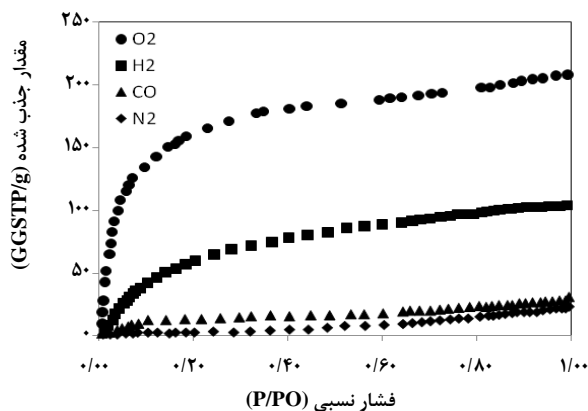
(الف)

شکل ۵- (الف) اولین سلول الکتروشیمیایی مورد استفاده در تولید MOF (ب) تصویر SEM جاذب (Cu-MOF) [۱۱]

۳- جذب انتخابی گاز

جذب سطحی یکی از پرکاربردترین و در عین حال کم‌هزینه‌ترین روش‌های جداسازی گازها از یکدیگر به شمار می‌آید. هر چند از سال ۱۹۴۰ با ورود زئولیت‌ها در فرایند جذب سطحی، تحول وسیعی در جداسازی گازها به کمک این روش روی داد، اما در سال‌های اخیر با دستیابی به دانش تولید جاذب‌هایی با تخلخل و سطح فعال بسیار بالا، مانند کربن‌های فعال و MOFها، جداسازی گازها به روش جذب سطحی بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است [۵]. تا کنون تعداد زیادی از مواد متخلخل مانند زئولیت‌ها، آلومینو فسفات‌ها، کربن‌های فعال، رزین‌های پلیمری و معدنی، مواد

جاذب (PCN-17) نیز دارای خواصی مشابه (PCN-13) است و با داشتن حفرات $3/5$ آنگستروم قادر به جذب انتخابی هیدروژن و اکسیژن از نیتروژن و مونوکسید کربن در دمای 77K می‌باشد [۱۲]. در شکل (۹) تکدمای جذب این مولکول‌ها به وسیله (PCN-17) در دمای 77K و همچنین ساختار این ماده نشان داده شده است.



شکل ۹- تکدمای جذب گازهای اکسیژن، نیتروژن، هیدروژن و مونوکسید کربن در دمای 77K و ساختار (PCN-17) [۵]

۲-۳ جذب انتخابی گاز در غربال‌های مولکولی قابل تنظیم (MAMS) MOF یکی از موارد بسیار جالب در جذب انتخابی گازها، استفاده از غربال‌های مولکولی با اندازه حفرات قابل تنظیم^۱ بر پایه MOFها است (MAMS). از آنجایی که اندازه حفرات در MAMSها به سادگی با تغییر دما قابل تنظیم می‌باشند در مواردی که گازهای مورد نظر تفاوت اندازه بسیار کمی دارند، استفاده از آنها بسیار کارآمد می‌باشد [۵].

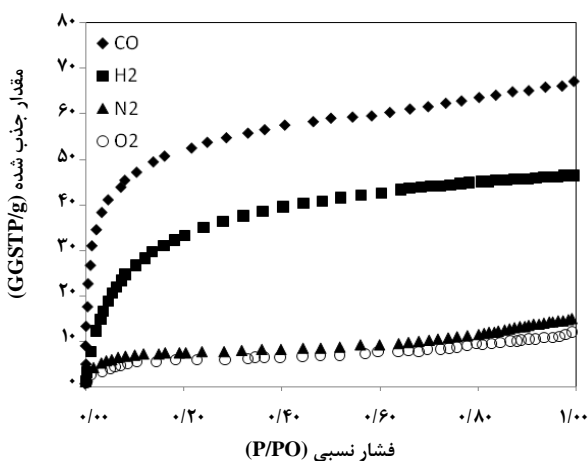
1. Mesh Adjustable Molecular Sieve

۱-۳ جذب انتخابی اکسیژن و نیتروژن

اکسیژن و نیتروژن دو گاز پرکاربرد در صنایع مختلف هستند که معمولاً با جداسازی از هوا بدست می‌آیند. دو فرایند مرسوم جهت جداسازی اکسیژن و نیتروژن، فرایند سردسازی و جذب فشار بالا، یا استفاده از جذب سطحی به کمک جاذب ژئولیت است که مورد اخیر در صنعت بیشتر مورد استفاده می‌باشد.

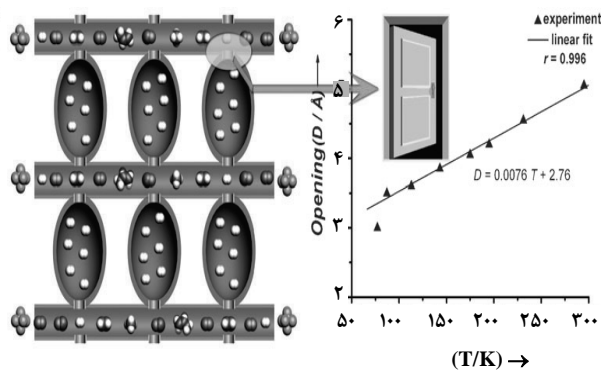
ساختارهای MOF یکی از مواد متخلخلی هستند که امروزه برای این جداسازی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد به دلیل ساختار یکنواخت و متخلخل به خوبی قادر به جداسازی مولکول‌های اکسیژن و نیتروژن می‌باشند. از میان جاذب‌های خانواده MOF، سه نوع جاذب (PCN-13)، $\text{Mg}_3(\text{ndc})_3$ و (PCN-17) عملکرد مناسبی در جذب انتخابی اکسیژن از نیتروژن از خود نشان داده‌اند [۴، ۱]. مولکول‌های اکسیژن با اندازه $3/4$ آنگستروم اجازه ورود به حفرات مربعی شکل (PCN-13) که دارای اندازه $(3/5 \times 3/5)$ آنگستروم می‌باشند را می‌یابند اما مولکول‌های نیتروژن به علت اندازه بزرگترشان یعنی $3/6$ آنگستروم، نمی‌توانند وارد حفرات آن شوند و بدین ترتیب جداسازی انجام می‌پذیرد [۱]. شکل (۸) تکدماهای جذب همزمان اکسیژن و نیتروژن را بر روی جاذب (PCN-13) نشان می‌دهد.

شبکه (آلی-فلزی) $\text{Mg}_3(\text{ndc})_3$ با اندازه حفرات $(3/6 \times 3/6)$ آنگستروم توانایی جذب اکسیژن به میزان $3/5$ (mmol/g) را در دمای 77K و فشار 880 Torr دارا می‌باشد، در حالی که در همین شرایط هیچ مولکول نیتروژنی جذب آن نمی‌گردد [۱۱].



شکل ۸- تکدمای جذب گازهای اکسیژن، نیتروژن، هیدروژن و مونوکسید کربن در (PCN-13) در دمای 77K [۱]

گسترده‌ای در صنایع استفاده می‌شود. بازدهی این نوع جداسازی با توجه به نوع ماده مورد استفاده در ساخت غشاء، خواص آنها و مکانیزم عبور گاز از درون غشاء متفاوت است. اخیراً نیز دانشمندان برخی از انواع MOFها را به‌عنوان غشاء به‌صورت لایه‌های نازک درآورده و مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۴].



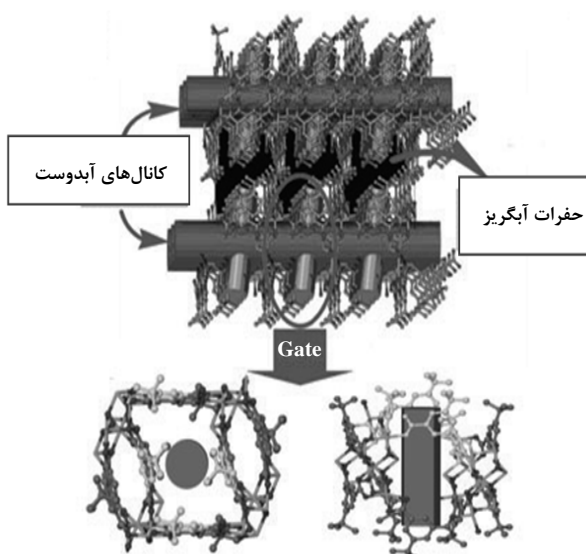
شکل ۱۱- تصویر اجمالی جذب انتخابی و قابلیت تنظیم دروازه‌ها با دما در ساختار MAMS-1 [۵]

امروزه تولید MOFها به‌صورت لایه نازک جهت ساخت غشاء یک مشکل اساسی است که این امر سبب شده است که تاکنون تنها موارد خاصی از انواع MOFها را می‌توان به صورت لایه‌های نازک غشاء تبدیل کرد. به‌عنوان مثال غشاء $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ که بر روی پایه مس خالص سنتز شده و مورد آزمایش قرار گرفته است، از رشد لایه بلورها در محلول یونی Cu^{2+} و لیگندهای آلی به‌دست آمده است [۱۴]. شکل (۱۲) نمایی از این غشاء را نشان می‌دهد. نتایج جداسازی‌های انجام شده با این غشاء در سیستم‌های (H_2/N_2) و (H_2/CO_2) و (H_2/CH_4) نشان می‌دهد که این غشاء دارای شار تراوشی خوبی نسبت به هیدروژن می‌باشد و البته ضریب جداسازی بسیار خوبی نیز دارد. این غشاء همچنین قابلیت استفاده در جداسازی، بازیافت و استفاده دوباره هیدروژن خروجی از واحدهای اصلاح بخار گاز طبیعی را نیز دارا می‌باشد [۱۴].

۵- ذخیره‌سازی هیدروژن در MOF

در حال حاضر روش‌های مختلفی مانند تراکم، برودت، جذب شیمیایی و جذب فیزیکی برای ذخیره‌سازی هیدروژن وجود دارد. در روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن به شیوه تراکمی و برودتی، مشکلاتی نظیر ایمنی و هزینه‌های بالا باعث عدم گرایش به استفاده

اخیراً یک نوع از MAMSها بر پایه MOF به‌نام (MAMS-1) سنتز شده است که از اتصال دهنده‌های آمینی (۵- ترت-۱- بوتیل)، (۳- بنزن دی کربوکسیلات) (bbdc) و شاخه‌های نیکل تشکیل شده است. (MAMS-1) از لحاظ ساختاری، لایه لایه با کانال‌های آبدوست و حفرات آبریز است که توسط دروازه‌های قابل تنظیم به هم متصل شده‌اند (شکل (۱۰)) [۱۳].



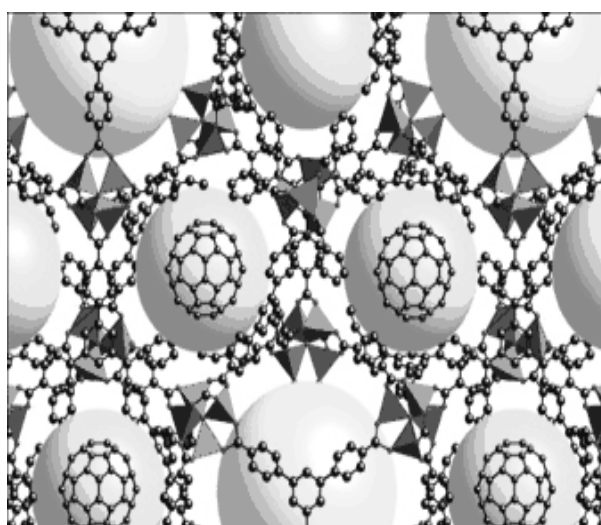
شکل ۱۰- ساختار (MAMS-1) [۱۳].

با تغییر دما بین ۶۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس اندازه دروازه‌های (MAMS-1) از ۲/۹ تا ۵ آنگستروم تغییر می‌کنند. به‌عنوان مثال (MAMS-1) در دمای ۷۷K قادر به جداسازی کامل هیدروژن از مخلوط اکسیژن، مونوکسید کربن و نیتروژن است. با افزایش دمای این جاذب تا ۱۱۳K نیتروژن با بازدهی خوبی از مخلوط متان و مونوکسید کربن جدا می‌شود [۱۱]. تغییر اندازه دروازه‌ها نسبت به تغییرات دما به‌صورت کاملاً خطی است به گونه‌ای که با کنترل دقیق دما، می‌توان به اندازه‌های متفاوتی از این محدوده دست یافت. جفت لیگندهای bbdc در سطح مشترک کانال‌های آبدوست و حفره‌های آبریز به‌عنوان دروازه عمل می‌کنند و با دما تغییر اندازه می‌دهند. در شکل (۱۱) تنظیم اندازه دروازه‌ها با تغییر دما نشان داده شده است.

۴- غشاءهای MOF

امروزه از جداسازی گازها با کاربرد انواع مختلف غشاء به طور

همکارانش در سال ۲۰۰۳ اشاره کرد [۱۶]. آنها در بررسی خود حدود ۱۵۰ نوع مختلف از این ساختارها را برای ذخیره‌سازی هیدروژن مورد مطالعه قرار دادند. یکی از بیشترین مقادیر گزارش شده برای جذب هیدروژن در خانواده جاذب‌های MOF مربوط به MOF-177) با میزان جذب حدود ۷/۵ درصد وزنی^۲ در دمای ۷۷K و فشار ۷۰ بار می‌باشد [۱۶]. نمایی از این جاذب که دارای سطح فعالی در حدود $4500 \text{ (m}^2/\text{g)}$ است را می‌توان در شکل (۱۳) مشاهده کرد. از طرف دیگر ساها و همکارانش با استفاده از شبکه (آلی-فلزی) (Al-TCBPB) و جذب هیدروژن در دمای ۷۷K و فشار نسبتاً پایین ۹ بار به میزان جذب ۴/۸ درصد وزنی رسیدند [۱۷]. لازم به ذکر است میزان مطلوب ذخیره‌سازی مد نظر سازمان انرژی آمریکا (DOE) برای ذخیره‌سازی این گاز در جاذب‌ها تا سال ۲۰۱۰ برابر ۶ درصد وزنی (45 (g/L)) و تا سال ۲۰۱۵ برابر ۹ درصد وزنی (81 (g/L)) اعلام شده است [۱۶].



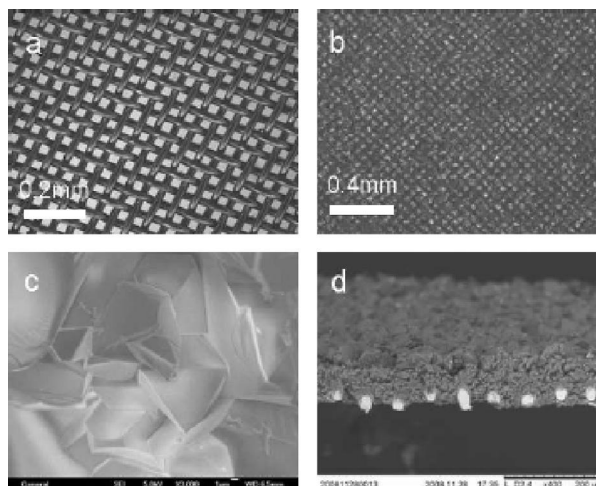
شکل ۱۳- ساختار (MOF-177)، کره‌ها نشان‌دهنده

حفره‌های بزرگ این ساختار است [۱۹-۱۸]

۵-۱ روش‌های افزایش جذب هیدروژن

همان‌طور که در بخش قبل ذکر شد، با افزایش سطح فعال و یا تخلخل مواد جاذب، جذب هیدروژن را می‌توان افزایش داد. روش دیگر جهت افزایش جذب هیدروژن، افزایش برهمکنش میان

از این روش‌ها شده است. در روش جذب شیمیایی هرچند با تشکیل پیوندهای شیمیایی بین جاذب و مولکول‌های هیدروژن جذب شده ذخیره‌سازی افزایش می‌یابد، اما مشکلاتی مانند کندی سینتیک جذب، بازگشت ناپذیری فرایند و مشکلات حرارتی از جمله مهمترین عوامل نامطلوب این روش به شمار می‌آیند [۱۵].



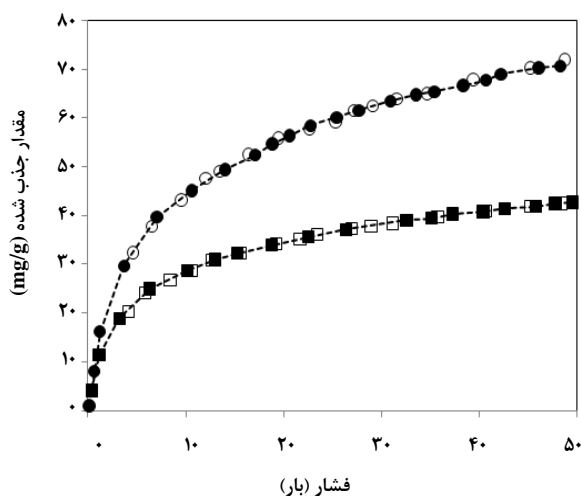
شکل ۱۲- (الف) مس خالص (ب) غشاء $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ بر پایه مس (پ) عکس SEM سطح غشاء (ت) عکس SEM از سطح مقطع برش عرضی غشاء [۱۴]

از طرف دیگر با توجه به اینکه جذب فیزیکی براساس برهمکنش ضعیف (نیروهای واندروالسی) بین هیدروژن جذب شونده و جاذب است، مزایایی نظیر سینتیک سریع جذب، بازگشت‌پذیری کامل و گرمای قابل کنترل در طول جذب هیدروژن را نتیجه می‌دهد که مزایای فوق باعث افزایش توجهات به این روش جذب برای هیدروژن گردیده است. ذخیره‌سازی هیدروژن در MOFها نیز براساس همین روش انجام می‌پذیرد. بررسی‌ها نشان می‌دهند که جذب هیدروژن رابطه مستقیمی با سطح فعال جاذب دارد، بنابراین با افزایش سطح فعال، برهمکنش میان هیدروژن و جاذب افزایش یافته و در نتیجه جذب هیدروژن بیشتر می‌شود. از طرفی با توجه به اینکه اغلب MOFها دارای سطح فعال بالایی می‌باشند، لذا برای جذب هیدروژن عملکرد مطلوبی به نمایش می‌گذارند. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی در زمینه ذخیره‌سازی هیدروژن در انواع مختلفی از MOFها انجام شده است که از آن جمله می‌توان به پژوهش رزی^۱ و

۲. وزن جذب شونده به وزن جاذب

1. Rosi

دو برابر افزایش می‌یابد. بازدهی جذب از مجموع جذب بر روی هر کدام از این ساختارها نیز بیشتر است. این موضوع نشان‌دهنده نقش کاتالیزور پلاتین بر روی کربن فعال در افزایش ظرفیت جذب هیدروژن می‌باشد [۲۴-۲۵].



شکل ۱۴- افزایش جذب هیدروژن در (PCN-6) زنجیری شده (نمودار دایره‌ای) نسبت به (PCN-6) زنجیری نشده (نمودار مربعی) در دمای ۷۷K [۲۱-۲۲]

باید توجه داشت که تنها ریزتر کردن ذرات پلاتین روی سطح باعث افزایش مسیرهای سرریز شدن هیدروژن نمی‌شود، بلکه علاوه بر ریز بودن ذرات پلاتین، نیاز به عملیات حرارتی جهت ذوب شدن این ذرات و نشستن روی پایه می‌باشد که باعث افزایش مسیرهای سرریز شدن هیدروژن و در نتیجه افزایش جذب هیدروژن می‌شود [۲۴-۲۵].

بارهای جزیی مثبت یا منفی روی سطح MOFها باعث افزایش قدرت پیوندی (دو قطبی- دو قطبی) هیدروژن می‌شود. تحقیقاتی که در خصوص جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن در MOFهای میکروحفره انجام شده نشان می‌دهد که در دمای ۷۷K و فشار ۹۰ بار حدود ۶/۹ درصد وزنی هیدروژن جذب می‌شود [۲۶]. در سال ۲۰۰۸ نوع دیگری از MOFهای به نام (JUC-62) با سایت‌های Cu_2^+ گزارش شده است [۲۷]. این ماده در دمای ۷۷K و فشار ۴۰ بار در حدود ۴/۷۱ درصد وزنی هیدروژن جذب می‌کند. شکل (۱۵) نمایی از این ماده را نشان می‌دهد.

هیدروژن و جاذب است که این کار با تنظیم اندازه حفرات جاذب‌های MOF به راحتی امکان‌پذیر است. با توجه به این مطلب که ساختارهایی که دارای حجم بالایی از میکروحفرات هستند، هیدروژن را با قدرت بیشتری جذب می‌کنند، می‌توان با استفاده از پدیده زنجیری شدن، تعداد فضاهای خالی بزرگ موجود در ساختار را کاهش داد و یک ساختار یکنواخت با اندازه حفرات مناسب تولید نمود [۱۹]. هنگامی که دو یا چند ساختار یکسان در یکدیگر نفوذ می‌کنند، ساختارهای زنجیری با اندازه حفرات مناسب به دست می‌آید [۲۰]. نتایج نشان داده است که اندازه حفرات مناسب جهت جذب هیدروژن، ۶ آنگستروم یعنی تقریباً دو برابر قطر سینتیکی مولکول‌های هیدروژن می‌باشد. برای بررسی تاثیر زنجیری شدن بر افزایش جذب هیدروژن، دو ساختار MOF به نام‌های (PCN-6') (زنجیری نشده) و (PCN-6) (زنجیری شده) توسط ما^۱ و همکارانش مورد آزمایش قرار گرفتند. آنها در نتایج خود بیان نمودند که زنجیری شدن (PCN-6) باعث افزایش ۱۳۱ درصدی جذب حجمی هیدروژن می‌شود [۱۹]. شکل (۱۴) تکدماهای جذب هیدروژن بر روی این دو نوع جاذب را نشان می‌دهد.

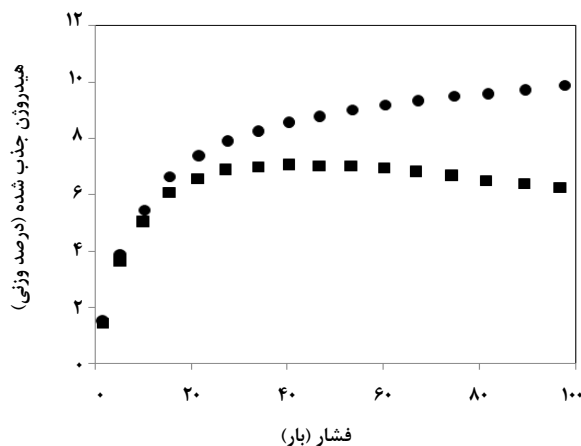
هنوز به طور قطع نمی‌توان بیان کرد که پدیده زنجیری شدن در تمامی MOFها باعث افزایش جذب می‌شود زیرا بر طبق قاعده، سطح مفید ساختار در اثر زنجیری شدن به دلیل برهمکنش ساختارها کاهش می‌یابد. این پدیده باعث افزایش پایداری حرارتی و کاهش تخریب ساختار می‌شود [۲۲].

سرریز شدن هیدروژن پدیده‌ای مؤثر در جذب هیدروژن است که اثرات سطحی مناسبی مانند جدا شدن مولکول هیدروژن به رادیکال‌های هیدروژن در سطح فلز و در نتیجه مهاجرت این اتم‌ها به سطوحی مانند آلومین ایجاد می‌کند. این واکنش با ترکیب خودبخودی اتم‌های هیدروژن و تبدیل شدن به مولکول‌های گازی هیدروژن ادامه می‌یابد. سرریز شدن هیدروژن از یک مرکز فلزی مجاور و مهاجرت آنها به حفرات شبکه باعث افزایش ظرفیت جذب هیدروژن می‌شود [۲۳، ۱۶].

بررسی‌ها نشان داده‌اند که با افزودن نانوذرات پلاتین به مخلوط کربن فعال و یکی از انواع شبکه‌های (آلی- فلزی) $Zn_4O(BDC)_3$ ، $Zn_4O(NDC)_3$ ، Cu_3BTC_2 ، $(C_3H_2BO)_6(C_9H_{12})$ و $Al(OH)(BDC)$ و $Cr_3OF(BDC)_3$ میزان جذب هیدروژن حداقل به

1. Ma

هیدروژن در دمای ۷۷K و فشار ۷۸ بار جذب منافذش می‌شود. لازم به ذکر است که در حال حاضر بیش از ۱۵۰ MOF مختلف در منابع مختلف جهت جذب هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است [۲۳، ۱۶].



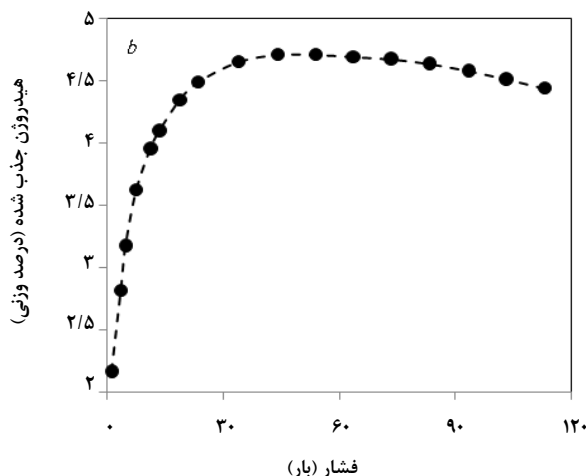
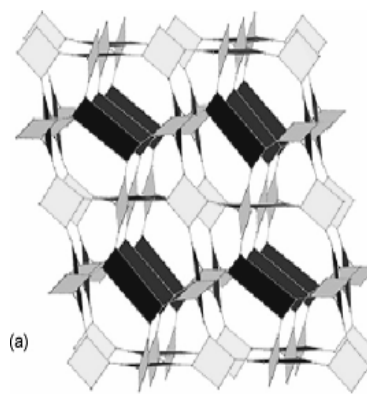
شکل ۱۶- مقدار جذب اضافی (مربع) و جذب کل (دایره) در ساختار $Zn_4O(BDC)_3$ در دمای ۷۷K [۲۸]

۶- ذخیره‌سازی و رهاسازی دارو به وسیله MOF

ناتوانی داروهای معمول برای رهاسازی با یک سرعت کنترل شده، توجهات زیادی را برای تحقیق در مورد روش‌های دارورسانی به خود اختصاص داده است. روش‌های پیشرفته دارورسانی عبارتند از سیستم‌های بر پایهٔ بسپاری، ژئولیت‌های ریزحفره^۱، سیلیکون‌های مزوحفره^۲ و دیگر مواد مزوحفره [۱]. زیست‌سازگاری و امکان جذب مقدار زیاد دارو، از مزایای سیستم‌های آلی است، البته عیب اساسی آنها فقدان مکانیسم رهاسازی کنترل شده است. مواد معدنی آزادساز دارو قادر به رهاسازی داروهای جذب شده با یک سرعت کنترل شده می‌باشند، اما مشکل اساسی آنها ظرفیت پایین ذخیره‌سازی است. با استفاده از MOFها می‌توان همه مزایای سیستم‌های آلی و معدنی را با هم داشت.

انواع ترکیبات MOF مواد دارورسان مناسبی هستند زیرا گروه‌های عاملی شبکه و اندازهٔ حفرات قابل تنظیمی دارند. با استفاده از MOFها مزایای استفاده از مواد آلی (زیست‌سازگاری و قابلیت جذب مقادیر زیاد دارو) و مواد معدنی (آزادسازی کنترل شده) به‌طور

1. Microporous
2. Mesoporous



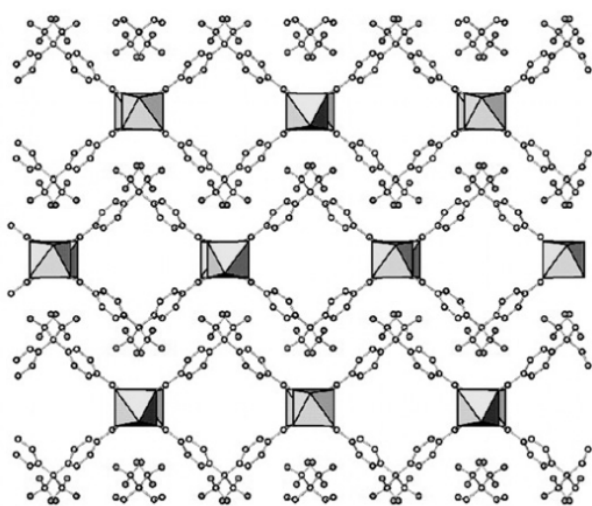
شکل ۱۵- الف) ساختار (JUC-62) (ب) تک‌دمای جذب هیدروژن بر روی (JUC-62) فعال شده در دمای ۷۷K [۷]

۵-۲ MOFهای با جذب بالای هیدروژن

یکی از اولین MOFهای بررسی شده برای جذب هیدروژن $Zn_4O(BDC)_3$ یا (MOF-5) است. این ساختار سه بعدی دارای حفرات مربعی شکل به اندازه $13/8 \times 9/2$ آنگستروم می‌باشد. اندازه‌گیری‌های اولیه، جذب ۱/۳ درصد وزنی هیدروژن در دمای ۷۷K و فشار ۱ بار را نشان می‌دهد. با افزایش فشار تا ۵۰ بار این جذب به حدود ۵/۱ درصد وزنی افزایش می‌یابد. البته با فعال‌سازی کامل $Zn_4O(BDC)_3$ جذب هیدروژن در دمای ۷۷K و فشار ۴۰ بار به حدود ۱/۷ درصد وزنی و با افزایش فشار تا ۱۰۰ بار به ۱۰ درصد وزنی رسیده است (شکل (۱۶)). این نمونه در حدود ۲ دقیقه قادر به جذب کامل هیدروژن بوده و حداقل تا ۲۴ دفعه جذب و دفع کامل هیدروژن، کاهشی در ظرفیت جذب نشان نمی‌دهد [۲۸]. ساختار $Zn_4O(BTB)_2$ قادر به ذخیره‌سازی و فشرده‌سازی هیدروژن در فضاهای خالی ساختارش بوده و در نتیجه ۱۱/۴ درصد وزنی

۷- خواص کاتالیزوری MOFها

در طی ده سال گذشته استفاده از MOFها به عنوان کاتالیزورهای جامد مورد توجه قرار گرفته است. خواص منحصر به فرد این ساختارها مانند اندازه حفرات، قابلیت تنظیم شبکه برای واکنش‌های شیمیایی مختلف و همچنین وجود مراکز فلزی مختلف در MOFها از مزایای مهم آنها به شمار می‌رود. با وجود این، تنها چند مورد محدود از بررسی خواص کاتالیزوری این مواد گزارش شده است. ژو^۳ و همکارانش یک MOF سه بعدی را که متشکل از ساختارهای مکعبی (آلی-فلزی) جدا از هم $[Ni_8L_{12}]^{20-}$ ، $(H_3L = 4,5\text{-}H_3L)$ اسید ایمیدازول دی کربوکسیک که توسط یون‌های فلزی Na^+ به هم متصل شده‌اند را تهیه کردند. این MOF فعالیت خوبی برای اکسایش CO به CO_2 از خود نشان داد. جندرا^۴ و همکارانش [۳۱] یک نوع جدید MOF با کانال‌های مربعی شکل تهیه کردند (شکل (۱۸)).

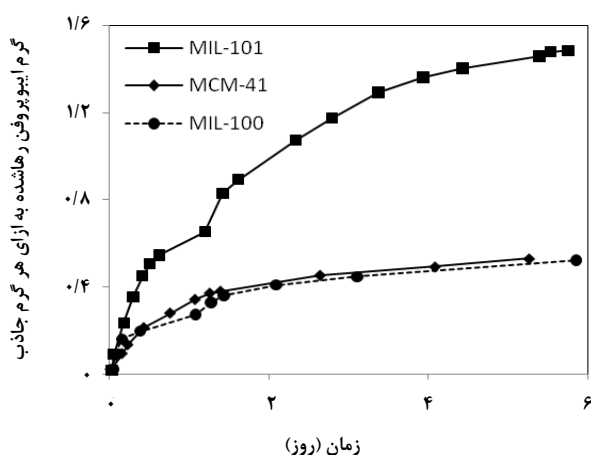


شکل ۱۸- ساختار In(OH)L [۳۱]

این کاتالیزور یک بار به صورت In(OH)L و با حفرات خالی و یک بار به صورت $[In(OH)L] \cdot xPy$ که حفراتش پر از پیریدین بود برای استالیزاسیون آلدهیدها مورد آزمایش قرار گرفت که درصد تبدیل بالایی از خود نشان داد. شکل (۱۹) نتایج این آزمایش را نشان می‌دهد.

هم‌زمان وجود دارد. مهم‌ترین مشکل استفاده از MOFها حفرات آنها است که معمولاً در محدوده میکرو مقیاس قرار می‌گیرند و تعداد مولکول‌های دارو که در ساختارشان ذخیره می‌شوند را محدود می‌کند [۲۹]. برای حل این مشکل باید MOFهای با حفرات مزو را سنتز کرد.

MOFهای (MIL-100) و (MIL-101) توسط هورکاجا^۱ و همکارانش ساخته شد. این ترکیبات برای رهاسازی دارو مناسب هستند. (MIL-100) دارای حفراتی با قطر (۲۵-۲۹) آنگستروم و منافذ پنج وجهی $4/8$ آنگستروم و شش وجهی $8/6$ آنگستروم است. (MIL-101) نیز حفراتی در محدوده (۲۹-۳۴) آنگستروم و منافذ پنج وجهی 12 و شش وجهی 16 آنگستروم دارد [۲۹]. این دو ماده برای داروی ایبوپروفن^۲ مورد آزمایش قرار گرفتند. (MIL-100) حدود 0.35 گرم ایبوپروفن را در هر گرم جذب کرد، در حالی که (MIL-101) در حدود $1/4$ گرم ایبوپروفن در هر گرم را جذب نمود. این تفاوت به دلیل اندازه مولکول‌های ایبوپروفن ($10/3 \times 6$) آنگستروم است که به راحتی به داخل منافذ پنج وجهی و شش وجهی (MIL-101) نفوذ می‌کنند، ولی وارد منافذ کوچک (MIL-100) نمی‌شوند [۲۹]. سرعت دفع این دارو در (MIL-101) شش روز و در (MIL-100) سه روز می‌باشد. در شکل (۱۷) مقایسه سرعت دفع ایبوپروفن از سه ماده (MIL-101)، (MCM-41) و (MIL-100) آمده است.

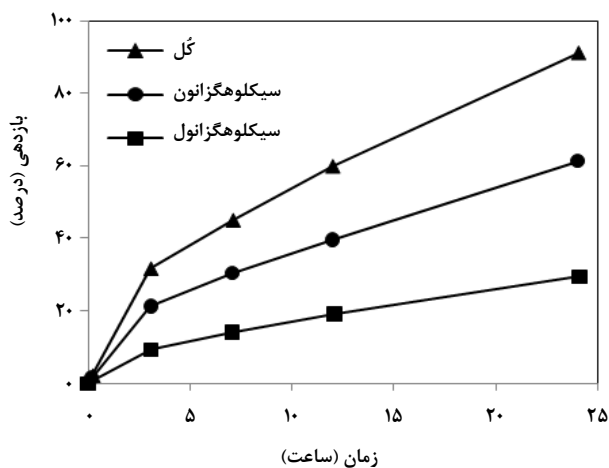


شکل ۱۷- آزادسازی دارو با استفاده از ساختارهای (MIL-100)، (MIL-101) و (MCM-41) [۳۰]

3. Zhou
4. Gendra

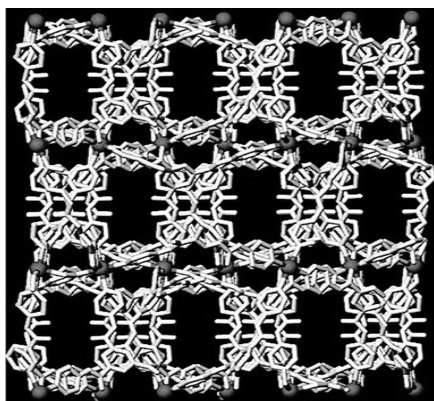
1. Horkaja
2. Ibuprofene

برای بدست آوردن فعالیت کاتالیزوری این ماده در واکنش اکسایش سیکلوهگزان انجام شده است. نتایج این آزمایشات در شکل (۲۱) آمده است.

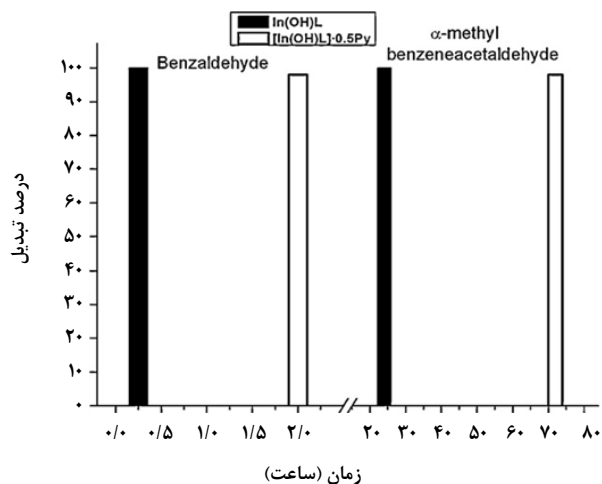


شکل ۲۱- اکسایش کاتالیزوری سیکلوهگزان در حضور $(Mn-RTMPyP)$ به عنوان کاتالیزور در دمای $65^{\circ}C$ [۳۲]

کیتاگاوا^۲ و همکارانش با واکنش بین $(Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ و یک لیگاند آمیدی (4-btapa) شبکه (آلی-فلزی) را $[Cd(4-btapa)_2(NO_3)_2] \cdot 6H_2O \cdot 2DMF/n$ سنتز کردند به گونه‌ای که گروه‌های آمیدی به‌طور یکنواخت بر روی سطح حفرات قرار گرفته و جایگزینی و فعالیت مولکول‌های مهمان را در داخل حفرات تسهیل می‌کنند (شکل (۲۲)) [۳۳].

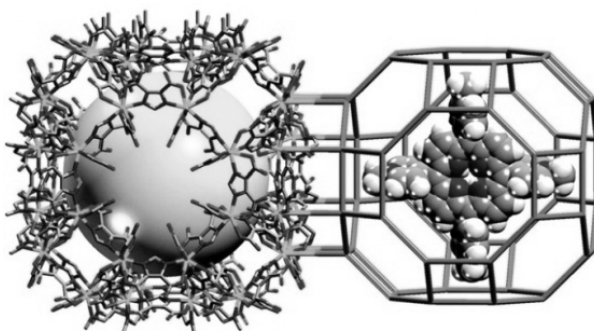


شکل ۲۲- ساختار کریستالی این MOF با حفرات زیگزاکی $(3/3 \text{ \AA} \times 3/6 \text{ \AA})$ [۳۳]



شکل ۱۹- واکنش استالیزاسیون با استفاده از کاتالیزور $[In(OH)L]$ (ستون سیاه) و $[In(OH)L]-0.5Py$ (ستون سفید) [۳۱]

اخیرا نیز اداودی^۱ و همکارانش (In-HIMDC) را بر پایه شبکه (آلی-فلزی) ژئولیتی تولید کردند و سپس از آن به عنوان میزبان برای مولکول‌های بزرگ فعال کاتالیزوری استفاده نموده و اثر آن را بر فعالیت کاتالیزوری این مولکول‌ها گزارش دادند. ساختار این ماده در شکل (۲۰) نشان داده است.



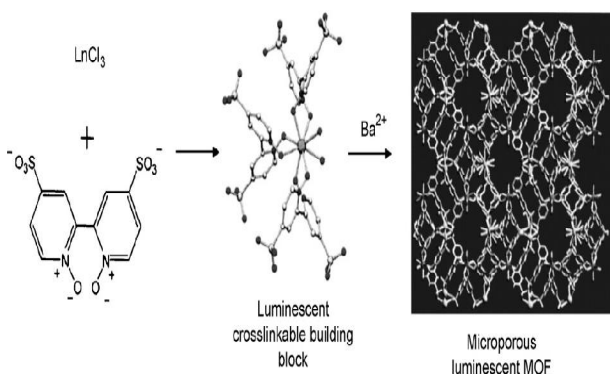
شکل ۲۰- ساختار کریستالی ZMOF (سمت چپ) و تصویر اجمالی حضور $[H_2TMPyP]^{4+}$ در ساختار ZMOF (سمت راست) [۳۲]

اکسایش هیدروکربن در حضور یک نوع MOF به نام $(Mn-RTMPyP)$ [۵ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰- تتراکس ۱- متیل-۴- پیریدینو پروفیرین تترا (سولفات تولوئن محبوس شده در ZMOF)]

2. Kitagawa

1.Edawodi

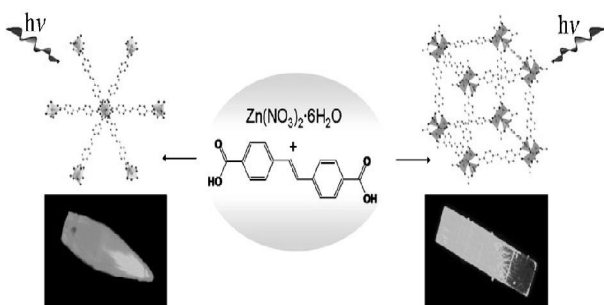
آن به صورت $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{LnL}_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}]_\infty$ و $(\text{L} = 4,4'\text{-disulfo-2,2'\text{-bipyridine-N,N'}\text{-dioxide})$ می‌باشد. در شکل (۲۴) ساختار و مراحل تشکیل این شبکه (آلی-فلزی) نشان داده شده است.



شکل ۲۴- کمپلکس فلز لانتانید و ساختار



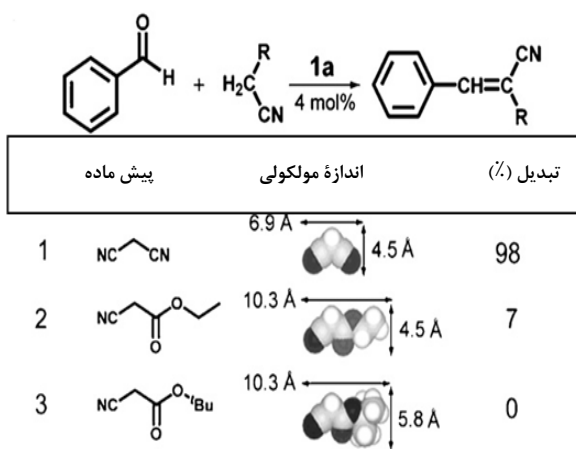
ساختار دو بعدی $\text{Zn}_3\text{L}_3(\text{DMF})_2$ با استفاده از حلال DMF (دی متیل فرمالدهید) و ساختار سه بعدی و متخلخل Zn_4OL_3 با استفاده از حلال DEF (دی اتیل فرمالدهید) از نمونه ساختارهای گزارش شده با خواص تابشی می‌باشند. [۳۷]. خواص نوری هر دو ساختار نشان می‌دهد که لیگاند آلی LH_2 (ترانس 4 و 4'-استیلین) به کار گرفته شده در این مواد به صورت یک مولکول رنگی عمل می‌کند که این عامل باعث به وجود آمدن خواص تابشی می‌گردد. شکل (۲۵) دو ساختار مذکور به همراه خواص نوری هر یک را نشان می‌دهد.



شکل ۲۵- ساختار و خواص تابشی $\text{Zn}_3\text{L}_3(\text{DMF})_2$ (راست)

و Zn_4OL_3 (چپ) [۱]

با استفاده از این کاتالیزور، واکنش چگالش بنزآلدهید با ترکیبات فعال متیلن مانند اتیل سیانو استات و سیانو استیک اسید ترسیو بوتیل استر بررسی شد. نتایج نشان داد که با توجه به اندازه واکنش دهنده و اندازه حفرات، ماده به صورت کاتالیزور انتخابی عمل می‌کند [۳۳]. نتایج بدست آمده در شکل (۲۳) نشان داده شده است.



شکل ۲۳- واکنش چگالش بنز آلدهید با

واکنش دهنده‌های مختلف [۳۳]

۸- خواص تابشی در MOFها

یکی دیگر از قابلیت‌های مهم MOFها، کاربرد آنها به عنوان مواد تابشی است. این مواد از ترکیب شدن یون‌های فلزی تابشی یا خوشه‌ها با لیگاندهای آلی ساخته می‌شوند. در سال ۲۰۰۲ اولین گزارش‌ها در مورد خواص تابشی MOFها منتشر شد. پس از آن حدود ۲۰۰ مقاله در زمینه تابش و خواص تابشی MOFها به چاپ رسیده است [۳۴-۳۶]. خواص تابشی در MOFها را می‌توان ناشی از چند عامل نظیر مراکز فلزی، ارتباط دهنده‌های آلی و مولکولهای میهمان در ساختار این مواد دانست.

یون‌های فلزات لانتانید بطور گسترده در سنتز MOFها به کار می‌روند که این فلزات دارای خواص تابشی متفاوتی هستند [۱]. به عنوان مثال چندلر^۱ و همکارانش سنتز یک دسته از MOFها با خواص تابشی را گزارش کردند که خواص تابشی این ساختار را به دلیل نفوذ فلزات لانتانید به شبکه (آلی-فلزی) دانسته‌اند. فرمول

1. Chelender

بسیار کوچک نیز بررسی شده که تحقیقات بر روی این ترکیبات به طور فزاینده‌ای در حال انجام است.

از سایر لیگاندهای دارای خواص تابشی می‌توان به موارد دیگری مانند: H_2hfpbb , $1,2H_2BDC$, BPT, $[Tb(CPEIP)(DMF)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ و H_2SDC و H_3SSA نیز اشاره کرد [۳۸-۴۰، ۳۱].

مراجع

- [1] Ryan, D. J. T., Kuppler, J., Fang, Q.R., Li, J.R., Makal, T.A., Mark, D.Y., Young, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H.C., "Potential applications of metal-organic frameworks", *Coordination Chemistry Reviews*, 253, pp 3042-3066, (2009).
- [2] Czaja, A. U., Trukhan, U., Müller, U., "Industrial applications of metal-organic frameworks", *Chemical Society Review*, 38, pp 1284-1293, (2009).
- [3] Yilmaz, B., Trukhan, N., Muller, U., "Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks", *Chinese Journal of Catalysis*, 33, pp 3-10, (2012).
- [4] Jiang, J., "Recent development of in silico molecular modeling for gas and liquid separations in metal-organic frameworks", *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1 (2), pp 138-144, (2012).
- [5] Li, J. R., Kuppler, R. J., Zhou, H. C., "Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks" *Chemical Society Review*, 38, pp 1477-1504, (2009).
- [6] Duren, Y. T., "Using molecular simulation to characterise metal-organic frameworks for adsorption applications", *Chemical Society Review*, 38, pp 1237-1247, (2009).
- [7] Qiu, S., Zhu, Z., "Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties", *Coordination Chemistry Reviews*, 253, pp 2891-2911, (2009).
- [8] Zhang, W. X., Yang, Y. Y., Zai, S. B., Ng, S. W., Chen, X. M., "Syntheses, structures and magnetic properties of dinuclear Copper(II)-Lanthanide(III) complexes bridged by 2-hydroxymethyl-1-methylimidazole", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 5, pp 679-685, (2008).
- [9] Shi, X., Qiu, S. L., Huang, K. L., Yu, J. H., Xu, R. R., "Zn₂[(S)-O3PCH₂NHC₄H₇CO₂]₂: A Homochiral 3D Zinc Phosphonate with Helical Channels", *Angewandte Chemie International Edition*, 43, pp 6482-6489, (2004).
- [10] Ni, Z., Masel, R. I., "Synthesis of non-linear metal organic framework material useful in e.g. hydrogen storage, involves exposing solution including metal organic framework precursors to microwave dose to induce crystallization of the framework material", Ph.D Thesis, University of Illinois, (2008).
- [11] Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K., Pastre, J., "Metal-organic frameworks-prospective industrial applications", *Journal of Material Chemistry*, 16, pp 626-636, (2006).
- [12] Ma, S., Wang, X. S., Yuan, D., Zhou, H. C., "A coordinatively linked Yb metal-organic framework demonstrates high thermal stability and uncommon gas-adsorption selectivity", *Angewandte Chemie-International Edition*, 47(22), pp 4130-4133, (2008).
- [13] Ma, S., Sun, D., Wang, X. S., Zhou, H. C., "A mesh-adjustable molecular sieve for general use in gas separation", *Angewandte Chemie-International Edition*, 46(14), pp 2458-2462, (2007).

۹- نتیجه‌گیری

هر چند در سال‌های اخیر شاهد رشد چشمگیر تحقیقات انجام شده بر روی گونه جدیدی از مواد متخلخل با نام شبکه‌های (آلی-فلزی) (MOF) هستیم، با این وجود، هنوز موارد زیادی از کاربردهای این مواد به خصوص در زمینه خواص کاتالیزوری آنها مورد بررسی قرار نگرفته است.

در این مقاله علاوه بر بررسی روش‌های سنتز، به موارد مختلف کاربرد این گونه از مواد پرداخته شد که از آن جمله می‌توان به کاربرد این ساختارها در ذخیره‌سازی هیدروژن، جذب انتخابی گازها، استفاده در غشاءها، جذب و رهاسازی دارو و نهایتاً خواص تابشی آنها اشاره کرد. از میان موارد مذکور، جذب هیدروژن را می‌توان یکی از مهمترین کاربردهای شناخته شده این مواد دانست. ترکیبات متعددی جهت ذخیره‌سازی هیدروژن پیشنهاد شده‌اند که ساختار $Zn_4O(BDC)_3$ یکی از بهترین آن ترکیبات می‌باشد. ساختار مذکور قابلیت ذخیره‌سازی هیدروژن به میزان ۱۰ درصد وزنی را در دمای ۷۷K و فشار ۱۰۰ بار داراست که این مقدار حتی فراتر از استاندارد تعیین شده از سوی سازمان انرژی امریکا است.

از سوی دیگر، با توجه به ساختار یکنواخت و قابل تنظیم این مواد، بهره‌گیری از ساختارهای مذکور جهت جداسازی و جذب انتخابی گازها بسیار مناسب می‌باشد. در میان انواع ترکیبات موجود در خانواده بزرگ MOFها، ساختار (MAMS-1) از جمله ساختارهای بسیار مناسب جهت جداسازی گازها می‌باشد. این جاذب به دلیل توانایی در تغییر اندازه حفرات متناسب با تغییرات دما، گزینه بسیار مناسبی برای جذب انتخابی مولکول‌ها با اندازه‌های مختلف می‌باشد. علاوه بر این، دو فاکتور مهم یعنی تعدد مراکز فلزی و همچنین خاصیت جذب انتخابی MOFها، سبب کاربرد این مواد به عنوان کاتالیزور نیز شده است.

در چندسال اخیر نیز کاربردهای جدید MOFها مانند خواص تابشی آن‌ها، ذخیره‌سازی و رهاسازی دارو و ساخت مواد با اندازه‌های

- [14] Guo, H. L., Zhu, G. S., Hewitt, I. J., Qiu, S. L., "Twin Copper Source Growth of Metal-Organic Framework Membrane: Cu-3(BTC)(2) with High Permeability and Selectivity for Recycling H-2", *Journal of the American Chemical Society*, 131, pp 1646-1651, (2009).
- [15] Morris, R. E., Wheatley, P. S., "Material, useful to treat e.g. infections of the skin, dermatophyte fungi, leishmaniasis, Raynaud's disease, estenosis, psoriasis eczema, and melanoma, comprises a metal organic framework having adsorbed nitric oxide", Ph.D Thesis, (2008).
- [16] Murray, L. J., "Hydrogen storage in metal-organic frameworks", *Chemical Society Review*, 38, pp 1294-1314, (2009).
- [17] Saha, D., Zacharia, R., Lafi, L., Cossement, D., Chahine, R., "Synthesis, characterization and hydrogen adsorption properties of metal-organic framework Al-TCBPB", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, pp 5100-5107, (2012).
- [18] Spencer, E. C., Howard, J. A., McIntyre, G. J., Rowsell, J. L., Yaghi, O. M., "Determination of the hydrogen absorption sites in Zn4O(1,4-benzenedicarboxylate) by single crystal neutron diffraction", *Chemical Communications*, 21, pp 278-280, (2006).
- [19] Sun, D., Ma, S., Ke, Y., Collins, D. J., Zhou, H. C., "An Interweaving MOF with High Hydrogen Uptake", *Journal of American Chemical Society*, 128, pp 3896-3897, (2006).
- [20] Rowsell, J. L. C., Spencer, E. C., Eckert, J., Howard, J. A. K., Yaghi, O. M., "Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework", *Science*, 309, pp 1350-1354, (2005).
- [21] Eckert, J., Trouw, F. R., Mojet, B., Forster, P., Lobo, R., "Interaction of hydrogen with extraframework cations in zeolite hosts probed by inelastic neutron scattering spectroscopy", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, pp 49-59, (2010).
- [22] Choi, H. J., Dinca, M., Long, J. R., "Broadly hysteretic H-2 adsorption in the microporous metal-organic framework Co(1,4-benzenedipyrazolate)", *Journal of the American Chemical Society*, 130, pp 7848-7852, (2008).
- [23] Ma, S., Zhou, H. C., "Metal-Organic Framework with entatic metal centers exhibiting high gas adsorption affinity", *Journal of American Chemical Society*, 128, pp 11734-11735, (2006).
- [24] Li, Y. W., Yang, R. T., "Hydrogen storage in low silica type X zeolites", *Journal of Physical Chemistry B*, 110, pp 17175-17181, (2006).
- [25] Liu, J. Q., Wang, Y. Y., Liu, P., Wu, W. P., Wu, Y. P., Zeng, X. R., Zhong, F., Shi, Q. Z., "A novel 3D twofold interpenetrating microporous metal-organic framework containing 1D water tapes with cyclic pentamer units", *Inorganic Chemistry Communications*, 10, pp 343-347, (2007).
- [26] Dinca, M., Long, J. R., "High-enthalpy hydrogen adsorption in cation-exchanged variants of the microporous metal-organic framework Mn-3[(Mn4Cl)(3)(BTT)(8)(CH3OH)(10)](2)", *Journal of the American Chemical Society*, 129, pp 11172-11176, (2007).
- [27] Dinca, M., Han, W. S., Liu, Y., Dailly, A., Brown, C. M., Long, J. R., "Observation of Cu²⁺-H₂ interactions in a fully desolvated sodalite-type metal-organic framework", *Angewandte Chemie-International Edition*, 46, pp 1419-1422, (2007).
- [28] Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M., Long, J. R., "Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)(3) (MOF-5)", *Journal of the American Chemical Society*, 129, pp 14176-14180, (2007).
- [29] Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., Henry, M., Bataille, T., Férey, G., "A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration", *Chemistry-a European Journal*, 10, pp 1373-1382, (2004).
- [30] Férey, G., "Hybrid porous solids: past, present, future", *Chemical Society Review*, 37, pp 191-214, (2008).
- [31] Gandara, F., Gomez-Lor, B., Iglesias, M., Snecko, N., Gutierrez-Puebla, E., Monge, A., "A new scandium metal organic framework built up from octadecasil zeolitic cages as heterogeneous catalyst", *Chemical Communications*, 17, pp 2393-2395, (2009).
- [32] Alkordi, M. H., Liu, Y., Larsen, R.W., Eubank, J. F., Eddaoudi, M., "Zeolite-like Metal-Organic Frameworks as Platforms for Applications: On Metalloporphyrin-Based Catalysts", *Journal of American Chemical Society*, 130, pp 12639-12641, (2008).
- [33] Hasegawa, S., Horike, S., Matsuda, R., Furukawa, S., Mochizuki, K., Kinoshita, Y., Kitagawa, S., "Three-dimensional porous coordination polymer functionalized with amide groups based on tridentate ligand: Selective sorption and catalysis", *Journal of the American Chemical Society*, 129, pp 2607-2614, (2007).
- [34] Janiak, C., "Engineering coordination polymers towards applications", *Dalton Transactions*, 14, pp 2781-2804, (2003).
- [35] Cheon, Y. E., Suh, M. P., "Multifunctional fourfold interpenetrating diamondoid network: Gas separation and fabrication of palladium nanoparticles", *Chemistry-a European Journal*, 14, pp 3961-3967, (2008).
- [36] Cahill, C. L., de Lill, D. T., Frisch, M., "Homo- and heterometallic coordination polymers from the f elements", *Crystengcomm*, 9, pp 15-26, (2007).
- [37] Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K., Houk, R. J. T., "Luminescent metal-organic frameworks", *Chemical Society Reviews*, 38, pp 1330-1352, (2009).
- [38] Wang, X. L., Liu, G. C., Chen, B. K., Bi, Y. F., Lin, H. Y., "A 3-D metal-organic framework constructed with cobalt(II), 1,3-di(4-pyridyl)propane (bpp) and 3,5-dinitrobenzoate (DNBA) with methyl-3,5-dinitrobenzoate (MDNBA) by in-situ synthesis as a guest", *Journal of Coordination Chemistry*, 61, pp 1635-1644, (2008).
- [39] Doty, F. P., Bauer, C. A., Grant, P. G., Simmons, B. A., Skulan, A. J., Allendorf, M. D., "Radioluminescence and radiation effects in metal organic framework material", *Penetrating Radiation Systems and Applications*, 6707, pp 7070-7075, (2007).
- [40] Xu, J., Sun, L., Xing, H., Liang, Z., Yu, J., Xu, R., "A new lanthanide metal-organic framework with (3,6)-connected topology based on novel tricarboxylate ligand", *Inorganic Chemistry Communications*, 14, pp 978-981, (2011).