

## مروری بر ساختار چارچوب های فلز-آلی (MOF) و روش های سنتز آنها

مهدی برجسته<sup>1</sup>، منوچهر وثوقی<sup>2\*</sup>، کامران پوشنگ باقری<sup>3</sup>

<sup>1</sup> پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

<sup>2</sup> دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

<sup>3</sup> آزمایشگاه ونوم و بیومولکول های درمانی، بخش بیوتکنولوژی پزشکی، مرکز تحقیقات بیوتکنولوژی، انستیتو پاستور ایران، تهران،

ایران

Email: vosoughi@sharif.edu

### چکیده

چارچوب های فلز-آلی (MOF ها) مواد کریستالی متخلخل با شبکه های یک، دو یا سه بعدی هستند که از اتصال یون یا خوشه های فلزی با اتصال دهنده های آلی تک یا چنددندانه ایجاد می شوند و با توجه به ویژگی های مطلوبی که دارند، امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته اند و کاربردهای مختلفی در حوزه های حسگری، دارورسانی، کاتالیستی، ذخیره سازی و جداسازی گازها و ... برای آنها بیان شده است. عوامل مختلفی از جمله روش، زمان، دما، فشار سنتز برای به دست آوردن MOF با ویژگی های مورد نیاز دخالت دارند. در این مطالعه ابتدا این ساختارها و واحدهای سازنده شان معرفی و روش های سنتز آنها از جمله سنتز حلال گرمایی (سولوترمال)، سنتز با کمک امواج مایکروویو، سنتز سونوشیمیایی، الکتروشیمیایی و مکانوشیمیایی به صورت مختصر تشریح شده و در انتها با یکدیگر مقایسه شده اند.

واژگان کلیدی: چارچوب فلز-آلی، سنتز، MOF، خوشه های فلزی، اتصال دهنده آلی

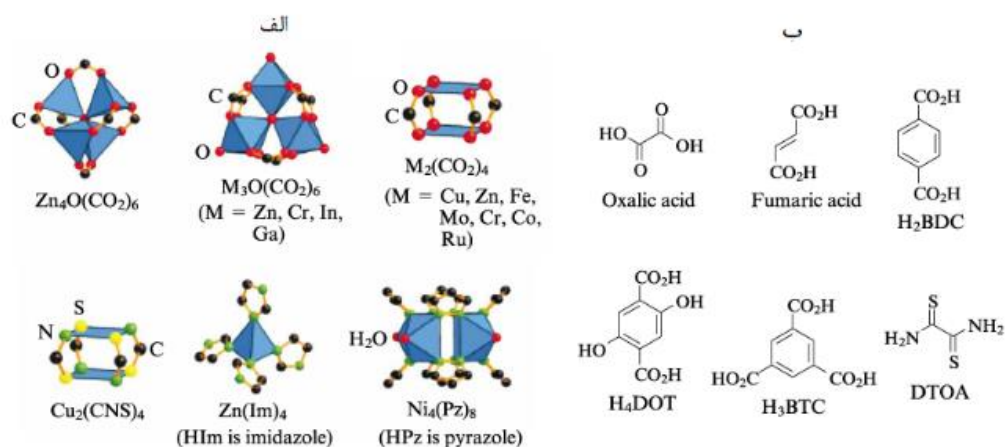
## مقدمه

نانومواد به موادی گفته می‌شود که حداقل دارای یک بعد در ابعاد نانومتر (1 تا 100 نانومتر) بوده و یا یکی از اجزا یا فازهای سازنده آن در این ابعاد باشد. این ساختارها از زمان پیدایش توجهات زیادی را به خود جلب کرده است [1]. نانوذرات به دلیل داشتن اندازه کوچک، دارای خواص منحصر به فردی در مقایسه با مواد توده‌ای مشابه خود هستند. به عنوان مثال در نانوکاتالیست‌ها، به دلیل وجود مساحت سطح بیشتر، امکان قرارگیری در معرض جایگاه‌های کاتالیزوری بیشتر خواهد بود. علاوه بر این، فاصله نفوذ یا انتشار کمتر در نانوبلورها، برهمکنش بین سوبسترا و مراکز کاتالیزوری را تسهیل می‌کند و به همین دلیل معمولاً نانوکاتالیست‌ها فعالیت کاتالیزوری بهتری نسبت به مشابه توده‌ای خود دارند [2]. همچنین نانومواد به دلیل اندازه کوچک، اثر کوانتومی، اثر تونل‌زنی و ... می‌توانند سبب ایجاد ویژگی‌های صوتی، نوری، الکتریکی، مغناطیسی و حرارتی جدیدی شوند. از این ترکیبات به طور گسترده در زمینه‌هایی همچون دستگاه‌های الکترونیکی نانویی، پزشکی و سلامت، هوافضا، محیط‌زیست، منابع و انرژی، زیست‌فناوری و ... استفاده می‌شود [3]. چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) دسته جدیدی از مواد هیبریدی متخلخل هستند که از طریق خودآرایی یون-ها/خوشه‌های فلزی و لیگاندهای آلی تشکیل می‌شوند. مواد MOF به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فردی از جمله مساحت سطح بالا، تنوع ساختاری، انعطاف‌پذیری و ... دارای کاربردهای مختلفی در حوزه کاتالیستی [4-7]، ذخیره‌سازی و جداسازی گاز [8-11]، زیست‌پزشکی [12-16]، حسگر شیمیایی [17-19]، انرژی [20-22] و دیگر زمینه‌ها [23-31] هستند. به تازگی توجهات زیادی به سنتز و استفاده از MOF در مقیاس نانو (nanoMOF) معطوف شده است که این نانوMOFها دارای حداقل یک بعد در مقیاس نانو هستند.

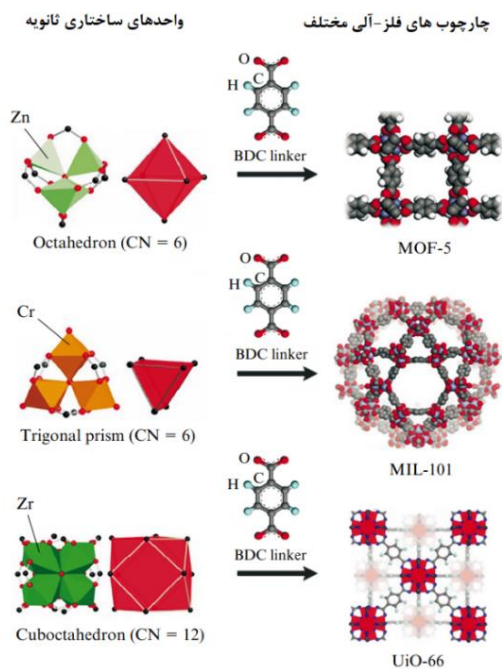
این ذرات به دلیل داشتن خواص منحصر به فردی همچون سینتیک جذب/واجذب سریع، قابلیت دسترسی به جایگاه‌های فعال داخلی برای کاتالیز کردن واکنش‌ها، اندازه مناسب برای استفاده در زیست‌پزشکی، و ایجاد نانو ساختارهای متنوع جهت استفاده در انرژی و جداسازی‌های مربوط به غشا و ... ویژگی‌های بهتری نسبت به هم‌تایان توده‌ای خود دارند. در این مطالعه ابتدا با ساختار MOFها آشنا خواهیم شد و در ادامه روش‌های سنتز این ساختارها معرفی خواهند شد.

## ویژگی‌های ساختاری چارچوب‌های فلز-آلی

در MOFها دو جزء ساختاری وجود دارد: واحدهای سازنده ثانویه - خوشه‌ها یا یون‌های فلزی- (شکل 1-الف) و اتصال- دهنده آلی (شکل 1-ب) که واحدهای سازنده ثانویه را به یکدیگر متصل می‌کنند و سبب ایجاد ساختارهای متخلخل و منظم می‌شوند. ترکیب کردن مختلف این عناصر سازنده منجر به ایجاد تعداد بسیار زیادی MOF شده است. علاوه بر این، در هر هندسه می‌توان اتم فلز مرکزی را جایگزین نمود. به طور خاص، جایگزین کردن واحدهای سازنده ثانویه در صورت وجود اتصال‌دهنده آلی یکسان همچون ترفتالیک اسید، می‌تواند سبب ایجاد MOFهای کاملاً متفاوتی شود (شکل 2). وجود طیف وسیعی از واحدهای سازنده و حالت‌های مختلف اتصال، سبب تشکیل تعداد زیادی MOF مختلف شده است [32]. به طور خاص، در دهه گذشته و پس از انتشار مقاله فروکاو و همکارانش، بیش از 20000 نوع MOF مختلف گزارش و بررسی شده است.



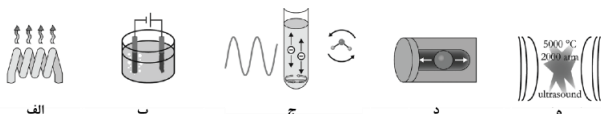
شکل 1- اجزای تشکیل دهنده چارچوب های فلز-آلی (MOF). الف) خوشه‌های فلزی (ساختار پلی هدرآ کئوردیناسیون فلز را نشان می‌دهد) ب) مولکول-های آلی که اتصال دهنده‌ها از آنها ایجاد می‌شوند [33].



شکل 2- ساختار چارچوب های فلز-آلی مختلف که از اتصال دهنده آلی ترفتالات (BDC) ایجاد شده اند. عدد کئوردیناسیون (CN) تعداد لینکرهای آلی که به هر خوشه کئوردینه می‌شود، را نشان می‌دهد [32].

سننر چارچوب های فلز-آلی

سنتز MOFها شامل روش سنتز در حالت محلول، سنتز مکانوشیمیایی، سنتز سولوترمال، سنتز میکروویو، سنتز سونوشیمیایی، سنتز الکتروشیمیایی است (شکل 3) [35]. در ادامه تعدادی از روش های مرسوم سنتز MOFها معرفی شده است.



شکل 3- روش های مختلف سنتز چارچوب های فلز-آلی. الف) روش سنتزی سنتز ب) الکتروشیمی ج) میکروویو د) مکانوشیمیایی ه) سونوشیمیایی [35].

### 1- روش سنتز متداول

روش سنتزی سنتز و متداول MOFها در دو دسته قرار می‌گیرد. روش سنتز حلال گرمایی و روش بدون حلال گرمایی<sup>1</sup>. واژه حلال گرمایی (سولوترمال) دلالت بر استفاده از هر نوع حلالی دارد و در مقایسه با واژه آب گرمایی (هیدروترمال) که از آب به عنوان حلال استفاده می‌شود، روش عمومی تری محسوب می‌شود. سنتز بدون حلال گرمایی (غیر سولوترمال) در دمای زیر نقطه جوش حلال در فلاسک‌های باز و در فشار اتمسفری انجام می‌شود؛ در حالی که سنتز حلال گرمایی در دمای جوش حلال یا بالای آن در راکتورهای مخصوص سربسته و در فشار بالا که با تبخیر حلال یا با استفاده از یک پمپ ایجاد می‌شود، انجام می‌گیرد [32، 36].

سنتز بدون حلال گرمایی نیاز به ابزار خاصی ندارد و می‌تواند در دمای اتاق و یا با حرارت انجام شود. در روش رایج این نوع سنتز، با انتخاب نمک (منبع فلزی)، اتصال دهنده‌ی آلی، حلال و با تنظیم pH و دما، MOF با بازدهی بالا تولید می‌شود. برای ایجاد رسوب، غلظت اجزا طوری باید انتخاب شوند که هسته‌زایی به خوبی انجام شود و این کار می‌تواند با افزایش دما و تبخیر حلال، سرد سازی محلول و... انجام

وجود انرژی جهت شکست یا تشکیل پیوندها لازم است و این پدیده در سنتز MOFها نیز وجود دارد، زیرا سنتز این ترکیبات بر اساس ایجاد پیوند بین اتصال دهنده‌های آلی و

اکسیدهای فلزی است. به طور کلی، دامنه دمایی مورد استفاده برای سنتز MOF در محدوده °C-273/15 °C-273/15 است. هدف اصلی در سنتز MOF ایجاد واحدهای ساختمانی معدنی مشخص بدون تخریب اتصال دهنده آلی است. هر ابزاری که بتواند مقدار قابل کنترلی گرما تولید کند، در سنتز MOF مناسب خواهد بود. به عنوان مثال، گرمای تولید شده می‌تواند از منابعی مانند آون، امواج میکروویو، امواج فراصوت، پتانسیل الکتریکی و تابش موج الکترومغناطیسی تامین شود. ماهیت MOFهای تشکیل شده به منبع یا نوع انرژی به کار رفته وابسته است و خواص آن‌ها به روش سنتز بستگی دارد. کاربرد MOFهای ایجاد شده به خواص اصلی آن‌ها مانند اندازه و توزیع اندازه ذرات و مورفولوژی بستگی دارد. همچنین، تخلخل MOFهای ایجاد شده تابعی از انرژی گرمایی استفاده شده در طی سنتز و همچنین منبع حرارتی مورد استفاده است. اگرچه سنتز MOFها از طریق کئوردینه کردن خوشه‌های فلزی و لیگاندهای آلی آسان به نظر می‌رسد، اما ایجاد یک ساختار مطلوب بسیار چالش برانگیز است. عواملی همچون نوع حلال، pH، استخلاف موجود در اتصال دهنده و غلظت یون فلز و همچنین پارامترهای واکنش (زمان، دما و فشار)، بر نوع MOFهای سنتز شده موثر هستند [34].

حتی اگر در هنگام سنتز MOF از مخلوط واکنشی یکسان (منبع فلزی، لیگاند آلی و حلال) استفاده شود، ساختار MOF حاصل با توجه به زمان واکنش، اندازه ذرات، بازده و مورفولوژی، متفاوت خواهد بود. بنابراین ایجاد روش‌های مختلفی جهت سنتز MOF بسیار ضروری است. همچنین، برخی از روش‌های سنتزی، برای استفاده در مقیاس بزرگ مناسب هستند. برخی از روش‌های مورد استفاده در

<sup>1</sup> Solvothermal and non-solvothermal

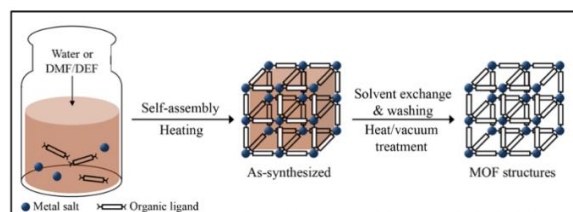
جزء تابشی یعنی الکتریکی و مغناطیسی، معمولاً امواج الکتریکی در سنتز ترکیبات موثر هستند. حداکثر انرژی امواج میکروویو (0/037 کیلوکالری بر مول) جهت شکست پیوندهای شیمیایی در ترکیبات آلی معمول، کافی نیست. امواج میکروویو دو نوع تأثیر بر روی مواد دارند که منجر به گرم شدن آنان می‌شود: تأثیر بر روی مولکول‌های قطبی و یون‌های آزاد. مولکول‌های قطبی و یون‌ها سعی می‌کنند هم-جهت با میدان متناوب قرار گیرند. در یک محلول الکترولیت، جریان الکتریکی تولید می‌شود و بنابراین به دلیل وجود مقاومت، گرما ایجاد می‌شود. در مولکول‌های قطبی مانند آب، مقاومت بر اثر وجود پیوندهای هیدروژنی ایجاد می‌شود، زیرا این پیوندها مانع از جهت‌گیری آسان دو قطبی‌ها در میدان متغیر می‌شوند. عوامل زیادی وجود دارد که بر کارایی این گرمایش موثر هستند (مانند گشتاور دو قطبی یک مولکول قطبی، امکان چرخش آزاد آن و ...). به عنوان مثال، مقایسه اثرات تابش میکروویو بر روی آب در حالت‌های فیزیکی مختلف نشان می‌دهد که بیشترین اثر در حالت مایع آب وجود دارد. در فاز بخار به دلیل عدم وجود پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب (و بنابراین نبود گرمایش به دلیل مقاومت) و غلظت کم آن‌ها، اثر تابش میکروویو ضعیف است. اثر تابش میکروویو در جامدات نیز ناکافی است، زیرا تغییر جهت

مولکول‌های دارای پیوند محکم در شبکه بلوری یخ غیرممکن است. در هر کدام از روش‌های سنتز MOF، انتخاب حلال بسیار مهم است. استفاده از تابش میکروویو نیاز خاص جدیدی را برای انتخاب حلال ایجاد می‌کند. حلال باید انرژی میکروویو را جذب کرده و انرژی الکترومغناطیسی را به گرما تبدیل نماید. به منظور ارزیابی این توانایی در حلال، از تانژانت

جدول 1- فرمول و شرایط سنتز آب گرمایی (هیدروترمال) برخی از ساختارهای MIL [34].

شود [32]. بعضی MOF‌هایی که با این روش سنتز شده‌اند MOF-5، MOF-74، MOF-177 و ZIF-8 می‌باشند [32،37].

سنتز حلال گرمایی بازدهی بالاتری دارد و محصولات با درصد بلورینگی بیشتری ایجاد می‌کند. با توجه به فشار بالاتر در این روش، حلال می‌تواند تا بالای نقطه جوشش (در اتمسفر) حرارت داده شود و این کار موجب افزایش حلالیت نمک و بهبود واکنش می‌شود. یکی از مزایای این روش امکان کنترل شرایط سنتز برای یک بازه بلند زمانی است که سبب ایجاد موادی با قابلیت تولید مجدد می‌شود. با این وجود سنتز حلال گرمایی نیاز به ابزار خاصی مثل اتوکلاو و یا نگه‌دارنده-های درزبندی‌شده دارد و علاوه بر این، زمان فرآیند در این روش طولانی می‌باشد (حتی تا چند هفته) [32]. در شکل 4 نمایی از این فرآیند مشاهده می‌شود. در جدول زیر تعدادی از MOF‌ها که موسوم به MIL (Materials of Institut Lavoisier) هستند در شرایط حلال گرمایی سنتز شده‌اند.



شکل 4- روش رایج حلال گرمایی برای سنتز MOF‌ها [38].

### سنتز با روش ماکروویو

امواج میکروویو (MW) نوعی تابش الکترومغناطیسی با فرکانس بین 300 تا 300000 مگاهرتز هستند. در میان دو

MOF	فرمول (مواد اولیه)	T/°C	Time/h
MIL-64	Al <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> · OH · 2 H <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> (Al(OH) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HF, H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> )	180	720
MIL-69	Al(OH)(O <sub>2</sub> CC <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CO <sub>2</sub> ) · H <sub>2</sub> O (Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O, naphthalene-2,6-dicarboxylic acid (HO <sub>2</sub> CC <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CO <sub>2</sub> H), KOH)	210	16
MIL-74	M <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>12</sub> · 4 (H <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N · 17 H <sub>2</sub> O (M = Mg, Mn, Co) [Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O [or MnCl <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O, or Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O], Al(OH) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , (H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N]	180	36
MIL-116	M <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> [C <sub>6</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O (M = Al, Ga or In) [M(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (M = Al, Ga or In), benzenehexacarboxylic acid]	210	24
MIL-122	M <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> [C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> O <sub>8</sub> ] (M = Al, Ga, In) [M(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (M = Al, Ga or In), naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid (C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub> )]	210	24
MIL-37	Fe(OH)(H <sub>2</sub> O)(O <sub>3</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H) (FeCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O, (HO) <sub>2</sub> (O)P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H, NaOH)	170	24
MIL-38	Fe <sup>II</sup> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (O <sub>3</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> (Fe, (HO) <sub>2</sub> (O)P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H, NaOH)	170	48
MIL-49	Fe <sup>III</sup> (H <sub>2</sub> O)(O <sub>3</sub> P(CH <sub>2</sub> )CO <sub>2</sub> ) (Fe, (HO) <sub>2</sub> (O)PCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H, NaOH)	170	48
MIL-65	[Fe <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (BTC) <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O] (Fe, VCl <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> BTC, NaOH)	180	48
MIL-82	[Fe <sup>III</sup> (OH)[C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> ] · 0.88 H <sub>2</sub> O (FeCl <sub>2</sub> , HF, C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> H) <sub>4</sub> -1,2,4,5)	200	48

جدول 2- تانژانت اتلاف دی الکتریک برای حلال‌های مختلف (دمای اتاق و 2450 MHz)[32].

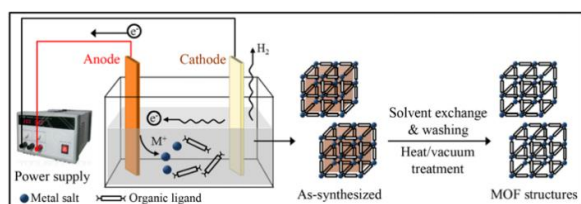
Solvent	tan δ	Solvent	tan δ
Ethylene glycol	1/350	Water	0/123
Ethanol	0/941	Chlorobenzene	0/101
DMSO	0/825	Chloroform	0/091
Propan-2-ol	0/799	Acetonitrile	0/062
Propan-1-ol	0/757	Acetone	0/054
Formic acid	0/722	THF	0/047
Methanol	0/659	Dichloromethane	0/042
Acetic acid	0/174	Toluene	0/040
DMF	0/161	Hexane	0/020

مایکروویو را به گرما تبدیل کند. مقادیر تانژانت اتلاف دی-  
الکتریک حلال‌های متداول در جدول 2 ارائه شده است [32].

اتلاف دی الکتریک<sup>۲</sup> استفاده می‌شود. هرچه تانژانت اتلاف  
دی الکتریک حلال بزرگتر باشد، حلال بهتر می‌تواند انرژی

<sup>2</sup> Dielectric loss tangent

این روش اولین بار برای سنتز HKUST-1 در سال 2005 به کار رفت. در این کار صفحات مس با ضخامت 5 mm به عنوان آند حل‌شونده استفاده شدند و تری مسیک‌اسید حل شده در متانول قرار گرفت و مس هم به عنوان کاتد به کار رفت. پس از 150 دقیقه اعمال ولتاژ، رسوب آبی متمایل به سبز ایجاد شد [38]. Al-MIL-53، Al-MIL-53-NH<sub>2</sub>، ZIF-8، Al-MIL-100، جز ساختارهایی بوده‌اند که با این روش سنتز شده‌اند [34]. نمایی از این روش در شکل 6 مشاهده می‌شود.

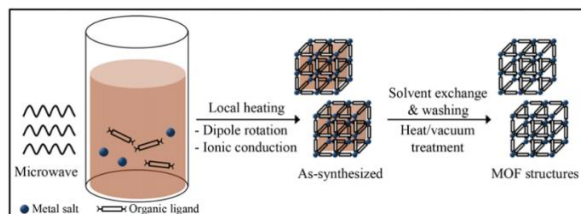


شکل 6- روش الکتروشیمیایی برای سنتز MOFها [38].

#### 4- سنتز مکانوشیمیایی

در روش مکانوشیمیایی با استفاده از انرژی مکانیکی (مثل آسیاب کردن) واکنش بین مواد جامد آغاز می‌شود [40]. در این روش واکنش می‌تواند در دمای اتاق با سرعت و بازدهی بالا و در عدم حضور حلال (و یا مقدار کم حلال) انجام شود که از مزایای این روش به شمار می‌رود. اولین MOF با این روش در سال 2006 با ترکیب استات مس و ایزونیکوتینیک اسید در چند دقیقه سنتز شد [41]. استیک اسید و آب به عنوان محصولات جانبی فرایند در تخلخل‌های ساختار ایجاد شده وجود داشتند که با اعمال حرارت حذف شدند. HKUST-1 چارچوب فلز-آلی دیگری بوده که از ترکیب مس استات و تری مسیک‌اسید بدون استفاده از حلال با این روش سنتز شده است [42،43]. نمایی از این روش در شکل 7 آمده است.

در سال 2005 برای اولین بار از تابش میکروویو جهت سنتز MOF استفاده شد [39]. این روش سبب کاهش زمان سنتز چارچوب MIL-100 از 96 ساعت به 4 ساعت شد. MIL-100 از فلز کروم، ترفتالیک اسید و محلول آبی هیدروفلوئوریک اسید سنتز شد. مواد واکنش‌دهنده با یکدیگر مخلوط شده و درون یک اتوکلاو قرار داده شدند و با استفاده از گرمایش الکتریکی معمولی یا تابش میکروویو به آرامی تا رسیدن به دمای 220 °C گرم شدند. در روش دوم، MIL-100 در مدت زمان 1 ساعت سنتز شد؛ اما ناخالصی فلز کروم پس از گذشت 4 ساعت از گرمایش ناپدید شد. لازم به ذکر است که با کاهش 24 برابری در مدت زمان سنتز، بازده محصول مشابه با روش سنتز آب گرمایی معمولی بود [32]. نمایی از این روش در شکل 5 آمده است.



شکل 5- روش میکروویو برای سنتز MOFها [38].

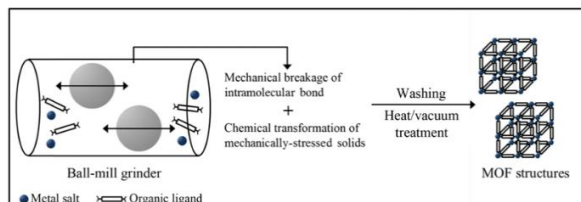
#### 3- سنتز با روش الکتروشیمیایی

در این روش از یون‌های فلزی که به صورت پیوسته در آند تولید می‌شوند، به عنوان منبع فلزی استفاده می‌شود. این یون‌ها با اتصال‌دهنده‌های حل شده و نمک رسانی موجود در محیط، ساختار MOF را ایجاد می‌کنند. در این روش می‌توان با به کارگیری حلال‌های پروتونی از رسوب دادن فلز در کاتد جلوگیری کرد، اما این کار باعث تولید هیدروژن می‌شود. روش الکتروشیمیایی قابلیت استفاده به صورت پایا برای تولید مقدار بالای ماده را دارا می‌باشد [32]. از آنجایی که با این روش می‌توان در حالت پایا MOFها را سنتز کرد، می‌توان از آن برای تولید در مقیاس بالا و تجاری نیز استفاده کرد [34].



شکل 8- روش اولتراسونیک برای سنتز MOFها [38].

بعد از آشنایی با روش‌های مختلف سنتز چارچوب‌های فلز-آلی، مزایا و معایب مربوط به روش‌های مختلف سنتز MOF در جدول 3 ذکر شده است.



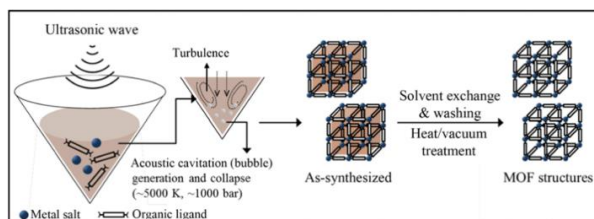
شکل 7- روش مکانوشیمیایی برای سنتز MOFها [38].

### نتیجه‌گیری

چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) که از اتصال خوشه یا یون‌های فلزی با اتصال‌دهنده‌های آلی به وجود می‌آیند، با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردشان در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه بوده‌اند. روش‌ها و عوامل مختلف سنتز مثل دما، زمان، فشار، pH و ... باعث ایجاد ذرات با مورفولوژی، اندازه و توزیع اندازه ذرات متفاوت می‌شوند. در سنتز این مواد معمولاً برای ایجاد پیوند نیاز به گرما است و این گرما از روش‌های مختلفی تامین می‌شود. در این مطالعه روش‌های سنتز مختلفی از جمله سنتز حلال گرمایی، سنتز مایکروویو، سونوشیمیایی، الکتروشیمیایی، مکانوشیمیایی معرفی شده و مزایا و معایب آن‌ها مطرح شده است.

### 5- سنتز سونوشیمیایی

روش سونوشیمیایی با هسته‌زایی همگن و سریع می‌تواند سبب کاهش زمان بلورینگی و تولید ذرات ریزتر نسبت به روش سولوترمال گردد. در این روش امواج مافوق صوت با ایجاد تغییرات فشاری در فاز مایع سبب ایجاد حباب‌های ریز می‌شوند. با فروپاشی حباب‌ها پدیده کاویتاسیون رخ می‌دهد و نقاطی با دمای بالا (5000K) و فشار 1000 bar در مدت زمانی کم در مایع به وجود می‌آید که سبب انجام واکنش و ایجاد بلورهای MOF می‌شود. بلورهای MOF-5 با اندازه 5-25  $\mu\text{m}$  در مدت 30 دقیقه با روش سونوشیمیایی با استفاده از حلال NMP (1-متیل-2-پیرولیدون) به دست آمده‌اند [44]. IRMOF-9، HUSK-1 و Mg-MOF-74 از جمله چارچوب‌های فلز-آلی هستند که با این روش سنتز شده‌اند [34]. نمایی از این روش در شکل 8 مشاهده می‌شود.



جدول 3- مزایا و معایب روش‌های سنتز MOF

روش سنتز	مزایا	معایب
سنتز بدون حلال گرمایی	MOFها دارای پایداری شیمیایی و حرارتی هستند. سنتز در دمای اتاق انجام می‌شود. تبلور MOFها در مدت زمان کوتاه انجام می‌شود.	در برخی از سیستم‌ها جهت دستیابی به میزان تبلور و سرعت واکنش مناسب، نیاز به افزایش دمای واکنش وجود دارد.



	<p>دارد، به ویژه اگر از یون‌های بی اثر از نظر سینتیکی استفاده شود.</p>
<p>به آسانی تک بلور ایجاد می‌شود. برای شناسایی ساختار از پراش اشعه ایکس تک بلوری استفاده می‌شود.</p> <p>سنتر حلال گرمایی</p>	<p>به پیش‌ماده‌های قابل حل شدن نیاز است. جهت انحلال معرف به حرارت و یا ترکیبات تخریب کننده (اسیدها، حلال‌های آلی، بازها) نیاز است. میزان تولید ضایعات حلال زیاد است. نیاز به استفاده از نمک فلز منفجره/خورنده (نیترات/کلرید) در حضور مایعات آلی دارد. بر اثر واکنش، اسیدهای معدنی یا نمک‌های زائد تولید می‌شوند (مثل <math>HNO_3</math> و <math>HCl</math>) امکان استفاده از حلال‌ها و معرف‌های حساس به گرما وجود ندارد.</p>
<p>واکنش سریع و زمان واکنش کوتاه امکان کنترل اندازه بلور خلوص فاز بیشتر و انتخاب پذیری فاز بهتر استفاده از تجهیزات سنتزی مختصر استفاده از تجهیزات سنتزی با مصرف انرژی کم و تولید مقدار کمی ضایعات شیمیایی</p> <p>سنتر میکروویو</p>	<p>تغییر شرایط واکنش با تغییر قدرت تابش دشوار است. دستگاه‌های مختلف قادر به ایجاد شرایط یکسان نیستند و در نتیجه مانع تکرارپذیری می‌شوند. بنابراین زمان واکنش و دما نیز دارای محدودیت است.</p>
<p>سازگار با محیط زیست، سنتز در دمای اتاق، سنتز ذرات نانوبلوری.</p> <p>سنتر سونوشیمیایی</p>	<p>اگر چه این سنتز در دمای اتاق انجام می‌شود اما گاهی اوقات گرمای واکنش در نزدیکی ناحیه مخلوط واکنش قابل کنترل نیست.</p>
<p>دارای روش سنتز پیوسته است و مقدار مواد جامد بیشتری در مقایسه با واکنش ناپیوسته تولید می‌شود. می‌توان از آن به عنوان یک روش صنعتی در سنتز MOF استفاده کرد.</p> <p>سنتر الکتروشیمیایی</p>	<p>رشد MOFها توسط واکنش اکسیداسیون آندی تنها در صورت تماس پیوسته الگوی فلزی کامل با منبع تغذیه امکان پذیر است.</p>

#### منابع:

- Natl. Sci. Rev.* **2015**, 2, 183–201.
- [3] Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y.S., Dufresne A., Danquah M.K., Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, 9, 1050–1074.
- [4] Bagherzadeh M., Ashouri F., Đaković M., Synthesis, characterizations and catalytic
- [1] Boverhof D.R., Bramante C.M., Butala J.H., Clancy S.F., et al., Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2015**, 73, 137–150.
- [2] Yang F., Deng D., Pan X., Fu Q., Bao X., Understanding nano effects in catalysis.

- al., Nanoporous metal organic frameworks as hybrid polymer-metal composites for drug delivery and biomedical applications. *Drug Discov. Today* **2017**.
- [13] Rezaei M., Abbasi A., Varshochian R., Dinarvand R., Jeddi-Tehrani M., NanoMIL-100 (Fe) containing docetaxel for breast cancer therapy. *Artif. cells, nanomedicine, Biotechnol.* **2018**.
- [14] Cai W., Chu C.C., Liu G., Wang Y.X.J., Metal-Organic Framework-Based Nanomedicine Platforms for Drug Delivery and Molecular Imaging. *Small* **2015**.
- [15] Lan G., Ni K., Lin W., Nanoscale metal-organic frameworks for phototherapy of cancer. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 379, 65–81.
- [16] Dutta S., Kim J., Hsieh P., Hsu Y., et al., Nanoarchitectonics of biofunctionalized metal-organic frameworks with biological macromolecules and living cells. *Small Methods* **2019**, 3, 1900213.
- [17] He J., Xu J., Yin J., Li N., Bu X.-H., Recent advances in luminescent metal-organic frameworks for chemical sensors. *Sci. China Mater.* **2019**, 1–24.
- [18] Lai C., Wang Z., Qin L., Fu Y., et al., Metal-organic frameworks as burgeoning materials for the capture and sensing of indoor VOCs and radon gases. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 427, 213565.
- [19] Yao C.-X., Zhao N., Liu J.-C., Chen L.-J., et al., Recent Progress on Luminescent Metal-Organic Framework-Involved Hybrid Materials for Rapid Determination of Contaminants in Environment and Food. *Polymers (Basel)*. **2020**, 12, 691.
- [20] Kuppler R.J., Timmons D.J., Fang Q.-R., Li J.-R., et al., Potential applications of metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2009**.
- studies of a new two-dimensional metal-organic framework based on Co-carboxylate secondary building units. *J. Solid State Chem.* **2015**.
- [5] Hashemi L., Morsali A., Yilmaz V.T., Büyükgüngör O., et al., Sonochemical syntheses of two nano-sized lead (II) metal-organic frameworks; application for catalysis and preparation of lead (II) oxide nanoparticles. *J. Mol. Struct.* **2014**.
- [6] Abednatanzi S., Derakhshandeh P.G., Abbasi A., Van Der Voort P., Leus K., Direct Synthesis of an Iridium (III) Bipyridine Metal-Organic Framework as a Heterogeneous Catalyst for Aerobic Alcohol Oxidation. *ChemCatChem* **2016**.
- [7] Mahmoodi N.M., Abdi J., Oveisi M., Asli M.A., Vossoughi M., Metal-organic framework (MIL-100 (Fe)): Synthesis, detailed photocatalytic dye degradation ability in colored textile wastewater and recycling. *Mater. Res. Bull.* **2018**, 100, 357–366.
- [8] Asgharnejad L., Abbasi A., Shakeri A., Ni-based metal-organic framework/GO nanocomposites as selective adsorbent for CO<sub>2</sub> over N<sub>2</sub>. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**.
- [9] Li B., Wen H.-M., Zhou W., Chen B., Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: what, how, and why? *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**.
- [10] Wang Z., Zhang S., Chen Y., Zhang Z., Ma S., Covalent organic frameworks for separation applications. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 708–735.
- [11] Rogacka J., Seremak A., Luna-Triguero A., Formalik F., et al., High-throughput screening of metal-Organic frameworks for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> separation in the presence of water. *Chem. Eng. J.* **2021**, 403, 126392.
- [12] Beg S., Rahman M., Jain A., Saini S., et

- [29] Abdi J., Yahyanezhad M., Sakhaie S., Vossoughi M., Alemzadeh I., Synthesis of porous TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> photocatalyst derived from zirconium metal organic framework for degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, 7, 103096.
- [30] Mahmoodi N.M., Abdi J., Taghizadeh M., Taghizadeh A., et al., Activated carbon/metal-organic framework nanocomposite: Preparation and photocatalytic dye degradation mathematical modeling from wastewater by least squares support vector machine. *J. Environ. Manage.* **2019**, 233, 660–672.
- [31] Abdi J., Mahmoodi N.M., Vossoughi M., Alemzadeh I., Synthesis of magnetic metal-organic framework nanocomposite (ZIF-8@ SiO<sub>2</sub>@ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) as a novel adsorbent for selective dye removal from multicomponent systems. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, 273, 177–188.
- [32] Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Lamberti C., Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, 85, 280.
- [33] Tella A.C., Aaron I.Y., SYNTHESSES AND APPLICATIONS OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS MATERIALS A REVIEW\_Acta Chim. Pharm. Indica , 2, 2 (2012) 75-81.pdf. *Acta Chim. Pharm. Indica* 2012, 2, 75–81.
- [34] Sharanyakanth P.S., Mahendran R., Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) and its application in food packaging: A critical review. *Trends Food Sci. Technol.* **2020**.
- [35] Stock N., Biswas S., Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* **2012**.
- [36] Kumar S., Jain S., Nehra M., Dilbaghi N., Wang K.-B., Xun Q., Zhang Q., Recent progress in metal-organic frameworks as active materials for supercapacitors. *EnergyChem* **2020**, 2, 100025.
- [21] Zhang D., Zhang J., Pan M., Wang Y., Sun T., Necklace-like C-ZIF-8@ MWCNTs fabricated by electrochemical deposition towards enhanced supercapacitor. *J. Alloys Compd.* **2021**, 853, 157368.
- [22] Abdi J., Vossoughi M., Mahmoodi N.M., Alemzadeh I., Synthesis of amine-modified zeolitic imidazolate framework-8, ultrasound-assisted dye removal and modeling. *Ultrason. Sonochem.* **2017**.
- [23] Oveisi M., Asli M.A., Mahmoodi N.M., MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems. *J. Hazard. Mater.* **2018**.
- [24] Abbasi A., Soleimani M., Najafi M., Geranmayeh S., New interpenetrated mixed (Co/Ni) metal-organic framework for dye removal under mild conditions. *Inorganica Chim. Acta* **2016**.
- [25] Abbasi A., Moradpour T., Van Hecke K., A new 3D cobalt (II) metal-organic framework nanostructure for heavy metal adsorption. *Inorganica Chim. Acta* **2015**.
- [26] Bagherzadeh M., Bayrami A., Amini M., Thin-film nanocomposite forward osmosis membranes modified with Zr-based metal-organic framework to improve desalination performance. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, 34, e5339.
- [27] Rahmati Z., Abdi J., Vossoughi M., Alemzadeh I., Ag-doped magnetic metal organic framework as a novel nanostructured material for highly efficient antibacterial activity. *Environ. Res.* **2020**, 109555.

- et al., Green synthesis of metal–organic frameworks: A state-of-the-art review of potential environmental and medical applications. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 420, 213407.
- [37] Abdi J., Vossoughi M., Mahmoodi N.M., Alemzadeh I., Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal. *Chem. Eng. J.* **2017**.
- [38] Lee Y.R., Kim J., Ahn W.S., Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean J. Chem. Eng.* **2013**.
- [39] Jhung S.-H., Lee J.-H., Chang J.-S., Microwave synthesis of a nanoporous hybrid material, chromium trimesate. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, 26, 880–881.
- [40] Tao C.-A., Wang J.-F., Synthesis of Metal Organic Frameworks by Ball-Milling. *Crystals* **2021**, 11, 15.
- [41] Pichon A., Lazuen-Garay A., James S.L., Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework. *CrystEngComm* **2006**, 8, 211–214.
- [42] Yuan W., Garay A.L., Pichon A., Clowes R., et al., Study of the mechanochemical formation and resulting properties of an archetypal MOF: Cu<sub>3</sub> (BTC)<sub>2</sub> (BTC= 1, 3, 5-benzenetricarboxylate). *CrystEngComm* **2010**, 12, 4063–4065.
- [43] Klimakow M., Klobes P., Thunemann A.F., Rademann K., Emmerling F., Mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks: a fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 5216–5221.
- [44] Son W.-J., Kim J., Kim J., Ahn W.-S., Sonochemical synthesis of MOF-5. *Chem. Commun.* **2008**, 6336–6338.