Nanomeghyas
www.nanomeghyas.ir
نانومقیاس

# چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF)، تحلیلی بر روش‌های سنتز و کاربردهای آن‌ها

**سید محسن موسوی**

گروه آموزش شیمی، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

**چکیده:** چارچوب‌های آلی- فلزی (MOFs) به دلیل ویژگی‌هایی چون تخلخل بالا، سطح ویژه وسیع و قابلیت تنظیم، در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این مقاله روش‌های متنوع سنتز MOF، از جمله روش انتشار، الکتروشیمیایی، مایکروویو، سونوشیمیایی، مکانیکی-شیمیایی و حلال- گرمایی را بررسی کرده و به تحلیل مزایا و معایب هر یک پرداخته است. هر یک از این روش‌ها تأثیرات متفاوتی بر اندازه، مورفولوژی و خلوص نهایی MOF سنتز شده و در نتیجه کارایی آن‌ها دارند. در این مقاله هم‌چنین به کاربردهای بالقوه MOFها از جمله استفاده به‌عنوان دارو رسان، حسگرهای رطوبت، جاذب‌های آلودگی و کاتالیزور در واکنش‌های شیمیایی اشاره شده است که نشان‌دهنده نقش کلیدی آن‌ها در پزشکی، صنایع و حفاظت از محیطزیست است. این چارچوب‌ها به‌ویژه در حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی و همچنین جذب و جداسازی گازهایی مانند کربن دی‌اکسید کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند. به‌طورکلی، این مطالعه نشان می‌دهد که با انتخاب روش سنتز مناسب می‌توان ویژگی‌های ساختاری و عملکردی MOFها را بهبود بخشید و کاربردهای آن‌ها را در صنایع گوناگون و محیطزیست ارتقا بخشید.

**واژگان کلیدی:** چارچوب‌های آلی- فلزی، سنتز، کاربرد

*نویسنده مسئول *smm4566@cfu.ac.ir*

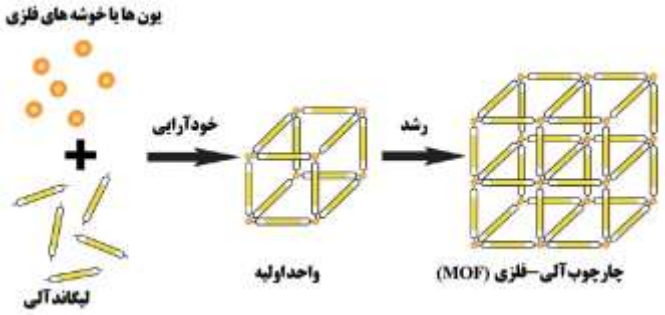
## ۱- مقدمه

مفهوم چارچوب‌های آلی- فلزی (MOFs) اولین بار در سال ۱۹۹۰ معرفی شد و امروزه این مواد جزو نویدبخش‌ترین مواد نوین به شمار می‌روند و خصوصیات استثنایی آن‌ها علاقه شیمیدانان را به خود جلب کرده است [۱ و ۲]. بر اساس اصطلاحاتی که توسط ایوپاک در سال ۲۰۱۳ به‌طور رسمی تصویب شد [۳]، MOFها زیرمجموعه‌ای از شبکه‌های کئوردینانسی هستند که خود زیرمجموعه‌ای از پلیمرهای کئوردینانسی به شمار می‌آیند. این ترکیبات سیستم‌های دینامیکی هستند که می‌توانند تحت تأثیر محرک‌های خارجی مانند دما و فشار تغییر ساختار دهند و ممکن است بلوری نباشند [۴].

سه جزء اصلی MOFها شامل توپولوژی چارچوب، مراکز فلزی غیر آلی و لیگاندهای آلی هستند [۵]. MOFها از پیوندهای کوئوردیناسیونی بین خوشه‌های فلزی (مانند خوشه‌های فلزی- کربوکسیلات و فلزی-آزولات)، اتم‌های فلزی یا خوشه‌های

تاریخ دریافت : ۱۴۰۳/۸/۱۸
تاریخ بازنگری ۱۴۰۳/۸/۳۰
تاریخ پذیرش۱۴۰۳/۹/۱

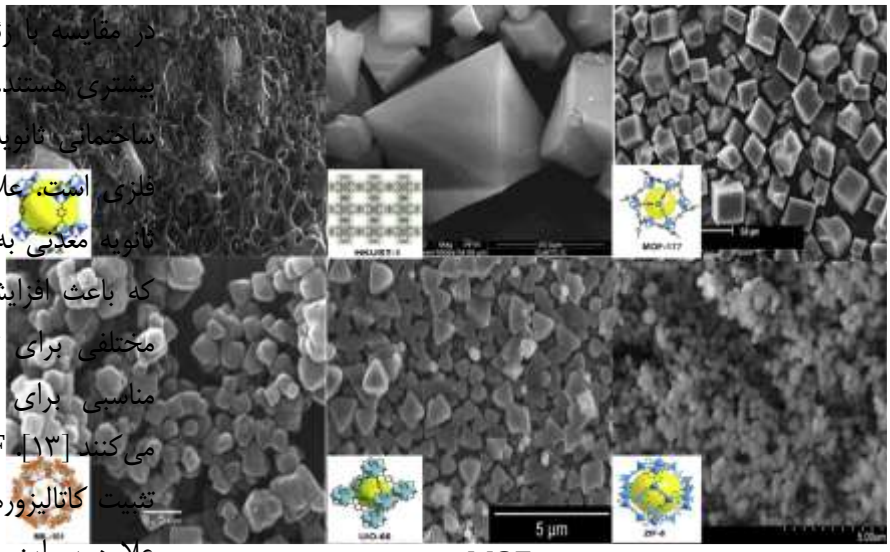
میله‌ای شکل و لیگاندهای آلی چنددندانه که حاوی دهنده‌های اکسیژن یا نیتروژن هستند (مانند کربوکسیلات‌ها، آزول‌ها، نیتریل‌ها و غیره) تشکیل می‌شوند [۶]. یون‌های فلزی یا خوشه‌های فلزی به‌عنوان گره‌ها و لیگاندهای آلی چنددندانه‌ای به‌عنوان پیونددهنده بین این گره‌ها عمل می‌کنند، به‌گونه‌ای که گره‌های فلزی (یون‌های فلزی یا خوشه‌های فلزی) به‌عنوان نقاط اتصال عمل کرده و لیگاندهای آلی از طریق پیوندهای کئوردینانسی مراکز فلزی را به هم متصل کرده و شبکه‌های یک‌بعدی، دوبعدی یا سه‌بعدی ایجاد می‌کنند [۷]. مولکول‌های آلی حاوی یک یا چند اتم نیتروژن‌دهنده یا اکسیژن‌دهنده معمولاً به‌عنوان لیگاندهای آلی برای اتصال بین یون‌های فلزی MOFها بکار می‌روند. کربوکسیلات‌ها (اعم از آلیفاتیک یا آروماتیک که حاوی یک یا چند حلقه هستند)، پیریدیل (مانند پیرازین و مشتقات ۴،۴'–بای‌پیریدیل) و ترکیبات سیانو، پلی‌آمین‌های حاصل از ایمیدازول، اگزالیک اسید و بنزن، فسفونات‌ها، سولفونات‌ها و اترهای تاجی شکل از رایج‌ترین لیگاندهای مورد استفاده هستند [۴]. یون‌های فلزی مانند فلزات قلیایی خاکی (Mg یا Ca) یا فلزات واسطه (Fe، Mn، Al، Zr و Ti) جز فلزی تشکیل دهنده MOFها هستند [۸]. آنیون‌ها بار مثبت MOFهای کاتیونی را خنثی می‌کنند و بر ساختار سوپرا مولکولی چه از طریق اتصال با یون‌های فلزی و چه از طریق اشغال حفرات ساختار تأثیر می‌گذارند. شکل ۱ شماتیک نحوه تشکیل MOF نوعی را نشان می‌دهد.




شکل ۱. تصویری از تشکیل MOF [۹].

خصوصیات یون‌های فلزی و لیگاندها تعیین کننده ویژگی‌های فیزیکی، ساختاری و مورفولوژی شبکه‌های MOF از جمله تخلخل، اندازه منافذ و سطح منافذ هستند. علاوه بر این، ویژگی‌های شیمیایی چارچوب‌های آماده‌شده را می‌توان از طریق سیستم حلال، pH، نسبت فلز–لیگاند و دما کنترل کرد [۶]. ویژگی‌های ساختاری اصلی MOFها که مستقیماً به خواص و کاربردهای آن‌ها مرتبط هستند، شامل تخلخل زیاد، حجم بزرگ حفره‌ها که می‌تواند به ۹۰٪ حجم بلوری یا بیشتر برسد، مساحت سطح ویژه زیاد (چندین هزار متر مربع در گرم) و پایداری حرارتی بالا (۲۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) است که ناشی از وجود پیوندهای قوی مانند C–C، C–H، C–O و M–O است [۴].

شیمی MOFها در دهه‌های اخیر به سرعت پیشرفت کرده و امکان تنظیم اندازه و شکل حفره‌ها، توپولوژی شبکه و مساحت سطح فراهم شده است، به‌طوری‌که ساختار و خواص MOFها می‌توانند با نیازهای هر کاربرد سازگار شوند. ویژگی‌های ساختاری MOFها عمدتاً تحت تأثیر تعداد زیاد ساختارهای کوئوردیناسیون یون‌های فلزی و استفاده از خوشه‌های فلزی به‌عنوان گره‌ها (واحدهای سازنده ثانویه)، ویژگی‌های هندسی و انعطاف‌پذیری لیگاندهای آلی، نقش یون‌های متقابل و حلال واکنش قرار دارند. توپولوژی شبکه و ابعاد MOFها به ساختارهای کوئوردیناسیون مختلفی که گره‌های فلزی می‌توانند بپذیرند بستگی دارد که با توجه به ساختار الکترونی یون‌های فلزی متفاوت است. یون‌های فلزی واسطه، به‌ویژه عناصر ردیف اول، لانتانیدها و فلزات قلیایی خاکی، به دلیل طیف گسترده اعداد کوئوردیناسیون و حالت‌های اکسایش مختلف زیاد مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۰]. سنتز طراحی‌شده MOFهای جدید با خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب نیازمند درک برهمکنش‌های مولکولی و/یا بین‌مولکولی در آرایش سه‌بعدی است. برهمکنش‌های مولکولی شامل پیوندهای کئوردینانسی بین یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی و برهمکنش‌های بین‌مولکولی شامل پیوندهای ضعیفی مانند پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های π-π است. سنتز طراحی‌شده MOFها همچنین مستلزم کنترل کامل اجزا و ابزارهای مورد استفاده است؛ هرچند که کنترل کامل تمام پارامترهای یک واکنش شیمیایی غیرممکن است [۴]. چندین ساختار MOF بسیار متخلخل در شکل ۲ نشان داده شده است.




شکل ۲. نمونه‌هایی از MOFها [۱۱].

در دهه گذشته بیش از ۲۰۰۰۰ نوع مختلف از MOFها گزارش شد. MOFها در ابتدا برای کاتالیز، ذخیره‌سازی و جداسازی گاز، غشاها یا حسگرهای الکتروشیمیایی، اندازه‌گیری هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در نمونه‌های آب محیطی استفاده می‌شدند، اما بعدها به‌عنوان جاذب‌های استخراج فاز جامد معرفی شدند. سپس دامنه کاربرد آن‌ها به‌تدریج گسترش یافت و در جداسازی‌های کروماتوگرافی و آماده‌سازی نمونه موفقیت چشمگیری به دست آوردند. از آن زمان، تعداد کاربردهای تجزیه‌ای که از MOFها به‌عنوان جاذب در روش‌های آماده‌سازی نمونه استفاده می‌کنند، افزایش یافته است. این امر ناشی از این واقعیت است که حداقل از لحاظ تئوری، تعداد بی‌نهایتی از چنین ساختارهایی را می‌توان طراحی و سنتز کرد. علاوه بر این، MOF ها را می‌توان در اشکال مختلفی مانند ستون، فیبر و فیلم طراحی کرد. یک قدم فراتر، طراحی و سنتز کامپوزیت‌های مطلوب یا افزودن نقص‌های قابل کنترل به‌عنوان یک استراتژی امیدبخش با تأثیر مثبت بر ویژگی‌های مطلوب و پایداری/قابلیت استفاده مجدد این ترکیبات است [۶]. MOFها با داشتن تخلخل پایدار از نظر تنوع در میان مواد متخلخل گسترده‌ترین هستند. این ویژگی‌ها MOFها را به گزینه‌های ایده‌آل برای جذب و ذخیره رطوبت، جذب گازها و کاربردهای کاتالیستی تبدیل کرده است. همچنین این ترکیبات مزایای دیگری از جمله خواص مسدودکنندگی نور و فعالیت ضد میکروبی از خود نشان می‌دهند [۱۲].

در مقایسه با زئولیت‌ها، MOFها دارای منافذ بزرگتر و تخلخل بیشتری هستند. اندازه بزرگ منافذ به دلیل اندازه بزرگ واحدهای ساختمانی ثانویه معدنی و ابعاد شبکه ناشی از خوشه‌های بزرگ فلزی است. علاوه بر این، طول پیوند بین واحدهای ساختمانی ثانویه معدنی به دلیل تخلخل بالا و لیگاندهای آلی، بلندتر است که باعث افزایش قطر منافذ می‌شود. مراکز فلزی و لیگاندهای مختلفی برای تولید MOF استفاده می‌شوند که انعطاف‌پذیری مناسبی برای تنظیم ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ایجاد می‌کنند [۱۳]. MOFها را می‌توان به‌عنوان پلتفرمی مناسب برای تثبیت کاتالیزورهای مولکولی بر روی زیر لایه‌های رسانا بکار برد. علاوه بر این، می‌توان این مواد را برای دستیابی به گزینش پذیری بالا در یک واکنش شیمیایی خاص تنظیم کرد [۱۴]. با توجه به اهمیت ترکیبات MOF، هدف از انجام این پژوهش بررسی روش‌های سنتز، مقایسه مزایا و محدودیت‌های هر روش، عوامل مؤثر بر اندازه و مورفولوژی بلورهای MOF و مهم‌ترین کاربردهای آن‌هاست.

## ۲- روش پژوهش

در این پژوهش با کمک کلیدواژه‌های چارچوب‌های آلی- فلزی (MOF)، کاربردهای MOF، سنتز MOF و پلیمرهای کئوردینانسی در پایگاه‌های اطلاعاتی معتبر نظیر Science Direct، ISI، RSC، ACS، Scopus، و Google scholar انجام شد. از یافته‌های مقالات مختلف برای شناسایی ویژگی‌ها، روش‌های سنتز و کاربردهای MOFها استفاده شد.

## ۳- یافته‌های پژوهش

### ۳-۱- سنتز چارچوب‌های آلی- فلزی (MOF)

برای شکستن یا تشکیل پیوند، انرژی لازم است و این پدیده در سنتز MOFها نیز معتبر است. به‌طورکلی، دمای بین ۲۷۳.۱۵- تا ۲۷۳.۱۵ درجه سانتی‌گراد برای سنتز MOFها استفاده می‌شود. هر نوع وسیله‌ای که بتواند مقدار قابل‌کنترلی حرارت تولید کند برای سنتز MOFها مناسب است. به‌عنوان مثال، حرارت

تولیدشده می‌تواند از منابعی مانند فر، مایکروویو، امواج فراصوت مکانیکی، پتانسیل الکتریکی و تابش امواج الکترومغناطیسی منتقل کرد [۱۵].

ماهیت MOFهای تولیدشده به نوع منبع یا نوع انرژی تولیدی و خواص MOFها به روش سنتز بستگی دارد. با توجه به ویژگی‌های متنوع MOFها، مسیرهای متعددی برای سنتز آن‌ها وجود دارد. قابلیت استفاده یا کاربرد MOFهای تولیدشده به خواص اصلی آن‌ها از جمله توزیع اندازه، مورفولوژی و اندازه ذرات بستگی دارد. بنابراین، تخلخل MOFهای تولیدشده تابعی از نوع انرژی گرمایی اعمال‌شده در طول تولید و منبع حرارتی مورد استفاده است. اگرچه سنتز MOFها از طریق کئوردیناسیون خوشه‌های فلزی و لیگاندهای آلی به نظر آسان می‌آید، اما دستیابی به ساختار دلخواه بسیار چالش‌برانگیز است. پارامترهای ترکیبی مانند حلال، pH، لیگاند و غلظت یون فلزی به همراه پارامترهای فرآیندی (زمان، دما و فشار) بر نوع MOFهای سنتزشده تأثیر می‌گذارند [۹].

### ۳-۲- انواع روش‌های چارچوب‌های آلی- فلزی

روش‌های سنتز MOF بسیار متنوع هستند. انتخاب بلوک‌های ساختاری اولیه در تعیین ساختار و ویژگی نهاییMOFها مؤثر است. با این حال، باید عوامل و روش‌های سنتزی دیگری همچون دما، زمان واکنش، فشار، pH و حلال را نیز در نظر گرفت. حتی اگر از مخلوط واکنشی یکسان (منبع فلزی، لیگاند آلی و حلال) برای تشکیل MOF استفاده شود، به دلیل زمان متفاوت واکنش، اندازه ذرات، بازده و مورفولوژی، ممکن است ساختارهای متفاوتی به دست آید. روش‌های سنتزی مختلفی از جمله انتشار آهسته، حلال-گرمایی، هیدروترمال، الکتروشیمیایی، مکانیکی-شیمیایی، و حرارت‌دهی با استفاده از مایکروویو و امواج فراصوت برای تولید MOFها با ساختارها و ویژگی‌های مورد نظر به کار برده شده است که در زیر به آن‌ها اشاره می‌شود. شکل ۳ برخی از روش‌های سنتز MOF را نشان می‌دهد.

شکل ۳. روش‌های سنتز MOF [۴].

### روش سونوشیمی

هدف اصلی سنتز سونوشیمیایی MOFها، طراحی روشی سریع، سازگار با محیط‌زیست، دارای انرژی کارآمد، قابلیت استفاده آسان و قابل استفاده در دمای محیط است [۱۶]. در این روش با تابش امواج فراصوت، حباب‌هایی تشکیل شده و نواحی داغ محلی با دما و فشار بالا ایجاد می‌شود که باعث انجام واکنش و هسته‌زایی سریع بلورها می‌شود (شکل 4a). در این روش، محلولی حاوی مواد اولیه برای تولید MOF مورد نظر در یک راکتور مجهز به میله سونیکاتور و توان خروجی قابل تنظیم (بدون خنک‌کننده خارجی) وارد می‌شود. تشکیل حباب و فروپاشی آن در اثر امواج فراصوت باعث ایجاد فشار بسیار زیاد (~۱۰۰۰ بار) و دمای بسیار بالا (~۵۰۰۰ کلوین) می‌شود. این امر منجر به سرعت سریع گرمایش و سرمایش و تولید بلورهای ریز می‌گردد [۱۷]. از جمله مزایای دیگر این روش، هسته‌زایی همگن و سریع است که زمان تبلور و اندازه ذرات را کاهش می‌دهد. کربوکسیلات‌های روی اولین MOFهایی بودند که با این روش سنتز شدند [۱۸].

### روش محلولی متداول

در این روش، لیگاندهای آلی، عناصر فلزی، و سایر مواد خام در حلال با هم مخلوط شده و به‌طور مداوم در دمای ثابت هم‌زده می‌شوند (شکل 4b). سپس محصولات واکنش را با صاف کردن از مخلوط جدا می‌کنند. پس از تبخیر حلال، بلورهای MOF شفاف به دست می‌آید [۱۹]. برای کنترل اندازه بلورهای MOF و تقارن محصول باید دمای کلسینه کردن در طی آماده‌سازی نمونه

به‌دقت کنترل شود. یی و همکاران سنتز یک MOF سرامیکی را با استفاده از این روش گزارش کردند [۲۰].

## روش تبخیر آهسته و انتشار

دو روش در دمای اتاق و بدون نیاز به منبع تأمین انرژی انجام می‌شوند. در روش تبخیر آهسته، محلول‌های واکنش‌دهنده با هم مخلوط و اجازه داده می‌شود تا تبخیر به آهستگی انجام شود تا زمانیکه غلظت بحرانی برای هسته‌زایی و رشد بلورها حاصل شود. روش انتشار شامل انتشار فاز مایع [۲۱]، انتشار ژل [۲۲] و انتشار فاز گازی [۲۳] است. محلول‌های واکنش‌دهنده به‌طور لایه‌ای جدا از هم قرار داده می‌شوند. سپس توسط حلال به تدریج در مرز لایه‌ها نفوذ می‌کنند و بلورها در مرز بین لایه‌ها تشکیل می‌شود. هنگامی‌که واکنش کافی بین محلول یون‌های فلزی مرکزی و محلول لیگاندهای آلی انجام شود، MOF تشکیل می‌شود [۲۳]. روش انتشار برای سنتز MOFهای حساس تحت شرایط واکنش ملایم استفاده می‌شود، اما زمان سنتز طولانی است. شکل 4c سنتز MOF به روش انتشار را نشان می‌دهد.

## روش یون-گرمایی

روش یون گرمایی از مایعات یونی به‌عنوان جایگزینی برای محیط حلال آلی یا آب معمولی استفاده می‌کند. مایعات یونی به دلیل پایداری حرارتی بالا و عدم اشتعال، جایگزین مناسبی برای سنتز MOFها محسوب می‌شوند (شکل 4d). مایعات یونی دارای خواص مهمی مانند قابلیت بازیافت، فشار بخار صفر، حلالیت عالی و پایداری حرارتی بالا هستند. آنوما و همکاران با روش یون-گرمایی سنتز نوعی MOF با نام HUSK-1 را با استفاده از کلرید کولین/دی‌متیل به‌عنوان حلال، گزارش کردند [۲۴].

## روش مایکروویو

روش مایکروویو یکی از روش‌های متداول در سنتز مواد آلی و نانو ذرات معدنی متخلخل است. این روش با زمان واکنش کوتاه‌تر، بازده بالا و هزینه کمتر شناخته می‌شود [۴]. اصل مهم در سنتز به کمک مایکروویو این است که انرژی تابش شده از منبع مایکروویو بتواند برهمکنش بین بار الکتریکی متحرک و تابش الکترومغناطیسی را برای یک مخلوط جامد یا مایع فعال کند. به دلیل مقرون‌به‌صرفه بودن، سرعت بالا و امکان تنظیم آسان شرایط واکنش از جمله کنترل شکل و اندازه ذرات تولیدی، روش سنتز مایکروویوی یکی از بهترین روش‌ها برای سنتز MOFها به شمار می‌رود [۲۵]. به‌رغم مزایای این روش از لحاظ بلورشناسی، سینتیک بلوری و خلوص مواد، خاصیت هسته‌زایی آن باید افزایش یابد. برای دستیابی به این هدف، Chen و همکاران با کمک یک دستگاه آسیاب توپی، سرعت واکنش را تسریع کرده و کارایی روش را بالا بردند. به این منظور منبع یون فلزی و لیگاندهای آلی (مواد اولیه) به همراه یک توپ فولادی ضدزنگ و آب دیونیزه درون آسیاب قرار گرفت. آسیاب همزمان با تابش منبع مایکروویو همزده شد (شکل 4e). پس از ۳۰–۵۰ دقیقه، محلول بازیابی و به دقت فیلتر شد. سپس محلول اتانول اضافه شد و با همزن مغناطیسی همزده شد. پس از ۲ تا ۳ ساعت، رسوبات، صاف و خشک شد و مورد آنالیز قرار گرفت [۲۶]. روش مایکروویو توسط چندین پژوهشگر برای سنتز MOFها گزارش شده است [۹، ۲۷ و ۲۸].

## روش مکانیکی-شیمیایی

این روش در دمای اتاق با استفاده از نیروهای مکانیکی و بدون نیاز به حلال، با آسیاب کردن دستی یا خودکار مواد انجام می‌شود. فرایند آسیاب کردن موجب تسهیل انتقال جرم شده و زمان واکنش را کاهش می‌دهد. این روش سازگار با محیط‌زیست بوده و به‌عنوان یک روش شیمی سبز شناخته می‌شود [۴]. در سنتز مکانیکی-شیمیایی، یک واکنش شیمیایی پس از شکستگی مکانیکی پیوندهای درون‌مولکولی رخ می‌دهد. واکنش‌ها را می‌توان بدون حلال و در دمای محیط انجام داد و محصولاتی با اجزای کوچک در مدت زمان کوتاه (۱۰ تا ۱۶ دقیقه) تولید کرد [۲۹ و ۳۰]. در صورتی که از اکسیدهای فلزی به‌عنوان ماده اولیه جایگزین نمک‌های فلزی استفاده شود، معمولاً آب تنها محصول جانبی تولید شده است. به دلیل حلالیت پایین اکسیدهای فلزی، استفاده از واکنشگرهای آلی با نقطه ذوب پایین و نمک‌های فلزی آبدار از جمله استات‌ها یا کربنات‌های فلزی، مفید است. در صورت تولید اسید استیک به‌عنوان محصول جانبی می‌توان آن را به‌سادگی از طریق تجزیه حرارتی حذف کرد [۳۱].

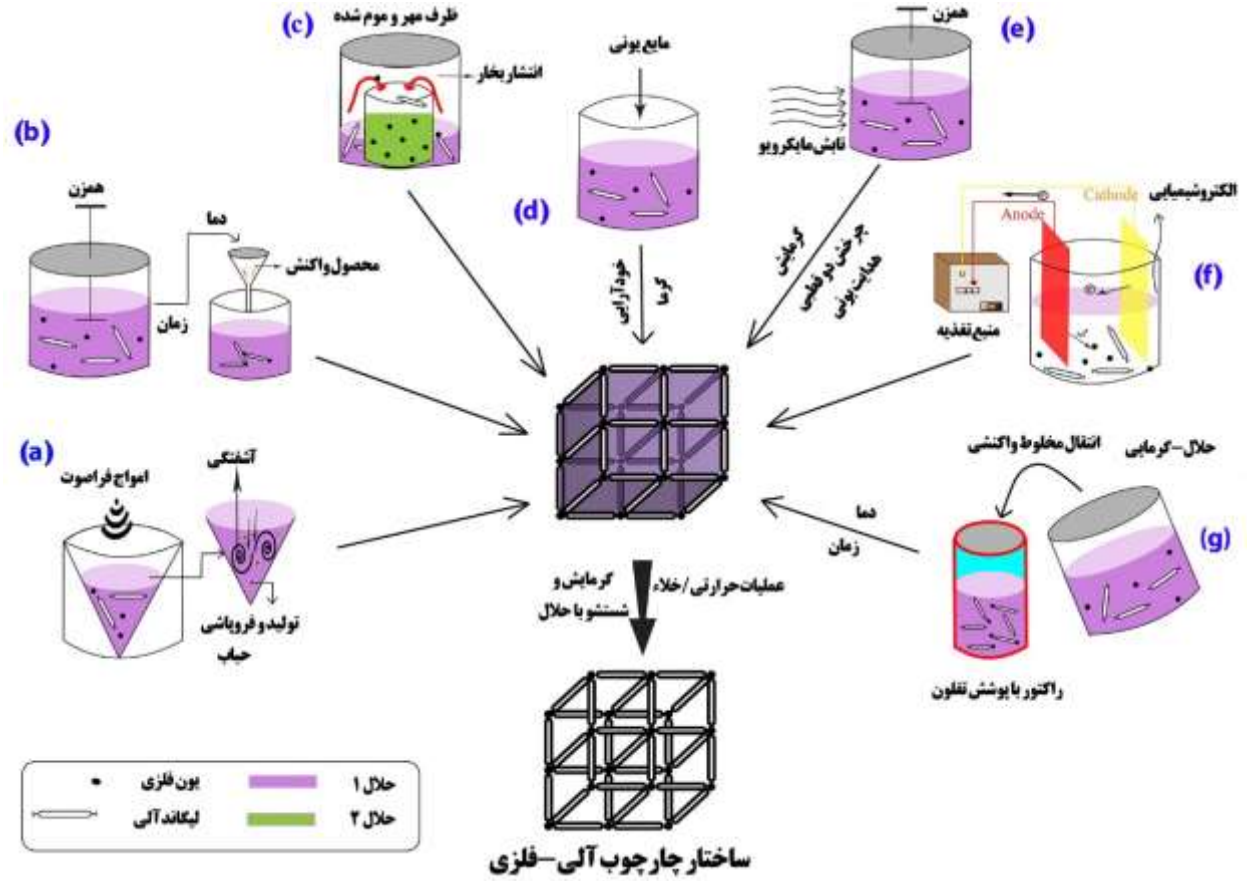
### روش الکتروشیمیایی

در این روش یون‌های فلزی از طریق حل شدن آندی وارد مخلوط واکنش می‌شوند. روش سنتز الکتروشیمیایی در مقایسه با روش گرمایی به دماهای پایین‌تر و زمان کمتری نیاز دارد. برخی مزایای این روش شامل جلوگیری از حضور آنیون‌هایی مانند نیترات در نمک‌های فلزی، دمای واکنش پایین‌تر و سرعت بالای سنتز نسبت به سنتز هیدروترمال است. پودرهایMOF در مقیاس صنعتی را با استفاده از روش الکتروشیمیایی تولید می‌کنند [۱۱].

اجزای این روش شامل آند، یک باتری و صفحات کاتدی است که در یک محیط الکتروشیمیایی (حمام) حاوی لیگاندهای آلی و یک نمک فلزی غوطه‌ور هستند (شکل 4f). در این روش یون فلزی به‌صورت پیوسته از طریق انحلال آندی نمک فلزی در محیط واکنش تولید می‌شود. برای جلوگیری از رسوب فلز در نزدیکی کاتد از حلال‌های پروتیک استفاده می‌شود که می‌تواند منجر به آزاد شدن گاز هیدروژن در طی فرآیند، شود. پارامترهای مهمی که باید در روش سنتز الکتروشیمیایی MOFها کنترل شود شامل الکترولیت حلال، دما، چگالی ولتاژ–جریان، بازده سنتز و آرایش بلورهای ماده است [۹]. برای شناسایی MOFها از تکنیک‌هایی مانند پراش اشعه ایکس، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز بازتابی، جذب گاز و میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده می‌شود. نمونه‌هایی از MOFهایی که با استفاده از سنتز الکتروشیمیایی تولید شده‌اند شامل HKUST-13، Al-MIL-53-NH2، ZIF-8 و Al-MIL-100 هستند [۳۲].

### روش حلال– گرمایی

واکنش‌های گرمایی در ظروف بسته و تحت‌فشار خودبه‌خودی بالاتر از نقطه‌جوش حلال (در دماهای ۵۰ تا ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد) انجام می‌شوند و نیاز به زمان طولانی (چندین ساعت و گاهی چندین روز) دارند [۴]. روش سنتز حلال –گرمایی زمانی که آب به‌عنوان حلال استفاده می‌شود، سنتز هیدروترمال نامیده می‌شود [۳۳]. لیگاندهای آلی، یون‌های فلزی و حلال واکنش با نسبت مشخصی مخلوط می‌شوند (شکل 4g). سپس، مخلوط به یک راکتور با دمای بالا منتقل می‌شود تا واکنش در دمای تنظیم شده آغاز شود. پس از پایان واکنش، اجازه داده می‌شود مخلوط تا دمای اتاق خنک شود. سپس محصول چندین مرتبه با محلول دیونیزه مانند آب شسته می‌شود تا ناخالصی‌ها حذف شوند. از اتانول بی‌آب یا محلول‌های دیگر نیز برای شستشوی محصول استفاده می‌شود. MOF خالص پس از خشک شدن محصول در خلأ به دست می‌آید [۳۴]. با تغییر شرایط واکنش می‌توان رشد بلور و سرعت هسته‌زایی را کنترل کرد. تشکیل MOFها توسط شیب دمای واکنش و پارامترهایی مانند انتشار آهسته واکنش‌دهنده، لایه‌گذاری محلول و تبخیر محلول واکنش‌دهنده تحت تأثیر قرار می‌گیرد. مزایا و معایب هر یک از روش‌های سنتز MOF در جدول ۲ لیست شده است.




شکل ۴. روش‌های مختلف سنتز MOF، (الف) روش سنتز سونو شیمیایی، (ب) روش محلولی مرسوم، (پ) روش سنتز با انتشار، (ت) روش یون-گرمایی، (ث) روش سنتز با مایکروویو، (ج) روش سنتز الکتروشیمیایی، و (چ) روش سنتز حلال- گرمایی [۹].

جدول ۲: مزایا و معایب روش‌های سنتز MOF

| روش‌های سنتز | مزایا | معایب | مرجع |
|---|---|---|---|
| متداول | MOFها پایداری شیمیایی و حرارتی نشان می‌دهند.<br>سنتز در دمای اتاق انجام می‌شود<br>تشکیل بلور MOFها در زمان کوتاهی رخ می‌دهد. | در برخی سیستم‌ها، افزایش دمای واکنش جهت تشکیل بلور با سرعت مناسب نیاز است. این موضوع به‌ویژه زمانی که از یون‌های با فعالیت کمتر استفاده شود، مشهود است | [۱۷] |
| سنتز با انتشار | MOFهای حساس در شرایط واکنش ملایم سنتز می‌شوند. | زمان واکنش طولانی است. | [۳۵] |
| سنتز حلال-گرمایی | بلورهای تک به‌راحتی به دست می‌آیند.<br>پراش اشعه ایکس تک بلور برای شناسایی ساختار استفاده می‌شود. | چون مواد اولیه باید محلول باشند به واکنش‌دهنده‌های قوی و/یا خورنده (اسیدها، حلال‌های آلی، بازها) برای حل مواد اولیه نیاز است.<br>پسماند حلال زیاد است.<br>خطر بالقوه در استفاده از نمک‌های فلزی منفجره شونده/خورنده در حضور مواد آلی وجود دارد. محصولات جانبی نظیر اسیدهای معدنی (مثلاً HNO3، HCl) یا نمک تولید می‌شود. | [۳۶] |
| سنتز با مایکروویو | سرعت واکنش بالا و مدت زمان واکنش کوتاه. است.<br>امکان کنترل اندازه بلورها وجود دارد.<br>بازده بالا با خلوص فاز قابل توجه و انتخاب‌پذیری فاز وجود دارد.<br>دستگاه سنتزی فشرده، مصرف کم انرژی با تولید پسماند | برای حلال‌ها و واکنش‌دهنده‌های حساس به حرارت قابل استفاده نیست.<br>تغییر شرایط واکنش تحت تأثیر قدرت تنظیم تابش دشوار است.<br>ابزارهای مختلف قادر به ایجاد شرایط یکسان نیستند و | [۲۵] |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | شیمیایی اندک وجود دارد. | تکرارپذیری را محدود می‌کنند؛ همچنین زمان و دما نیز محدودیت‌هایی دارند. | |
| سنتز سونوشیمیایی | سریع، دوستدار محیط‌زیست، مصرف انرژی کم، امکان سنتز ذرات نانوکریستالی. | با وجود اینکه این یک روش سنتز در دمای اتاق است اما در برخی مواقع، کنترل دما در ناحیه مخلوط واکنش امکان‌پذیر نیست. | [۱۷] |
| سنتز الکتروشیمیایی | فرآیند سنتز پیوسته است و امکان تولید محصول بیشتری در مقایسه با واکنش‌های ناپیوسته وجود دارد.<br>می‌تواند به‌عنوان روشی صنعتی برای سنتز MOF ها استفاده شود. | رشد MOF ها با اکسیداسیون آندی فقط زمانی امکان‌پذیر است که تماس الکتریکی کامل با کاتد فلزی برقرار باشد. | [۱۷] |
| سنتز یونی–حرارتی | به‌عنوان یک روش سنتز سبز در نظر گرفته می‌شود.<br>خواص فیزیکی و شیمیایی MOF ها را می‌توان با تغییر ترکیب مایع یونی کنترل کرد.<br>پایداری حرارتی خوبی دارد.<br>سنتز در دماهای متوسط تا بالا، بدون کندانسور بازگشتی قابل انجام است. | اگر مقدار کمی از ناخالصی یا باقی‌مانده در مایع یونی وجود داشته باشد، پایداری حرارتی کاهش می‌یابد. | [۳۷ و ۳۵] |

## ۳-۳- عوامل مؤثر بر اندازه و مورفولوژی بلورهای MOF

سنتز MOFها به عوامل زیادی از جمله زمان و دمای واکنش، نوع حلال، ماهیت یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی، اندازه گره‌ها و ویژگی‌های ساختاری آن‌ها، حضور یون‌های متقابل، و سینتیک تبلور که منجر به هسته‌زایی و رشد بلور می‌شود، بستگی دارد. در بیشتر موارد، سنتز MOFها در فاز مایع با مخلوط کردن محلول‌های لیگاند و نمک فلزی انجام می‌شود. انتخاب حلال بر اساس واکنش‌پذیری، قابلیت انحلال و پتانسیل اکسایش–کاهش آن انجام می‌شود. حلال همچنین نقش مهمی در تعیین ترمودینامیک و انرژی فعال‌سازی واکنش دارد. در برخی موارد، از روش‌های سنتز حالت جامد استفاده می‌شود، اگرچه در این روش رشد کریستال‌های تک‌بلور دشوار است [۳۵].

روش‌های متعددی برای دستکاری مورفولوژی و اندازه بلورهای MOF در مقیاس‌های میکرو یا نانو وجود دارد. این روش‌ها شامل تغییراتی در پارامترهای ترکیبی و فرآیندی، افزودنی‌ها، دما و میکروامولسیون معکوس است [۹]. شکل ۵ مهم‌ترین عوامل مؤثر بر سنتز MOF را نشان می‌دهد. در زیر این عوامل به اختصار بررسی می‌شوند:

### پارامترهای ترکیبی و فرآیندی

پارامترهای ترکیبی از جمله نوع حلال، منبع فلز، pH، نسبت مولی واکنش‌دهنده‌ها یا غلظت واکنش‌دهنده و پارامترهای فرآیندی از جمله دما، زمان، منبع حرارتی و فشار می‌توانند بر روی شکل و اندازه بلورهای MOF سنتز شده، تأثیر بگذارند [۳۸]. با وجود اینکه روش‌های سنتز مایکروویو و فراصوت نسبت به سنتز مرسوم، بلورهای کوچک‌تر و همگن‌تری تولید می‌کنند، اما روند کلی برای کنترل اندازهٔ بلور با تغییر پارامترهای فرآیندی و ترکیبی مشخص نیست و برای هر سیستم تنظیم دقیق به روش آزمون و خطا انجام می‌شود.

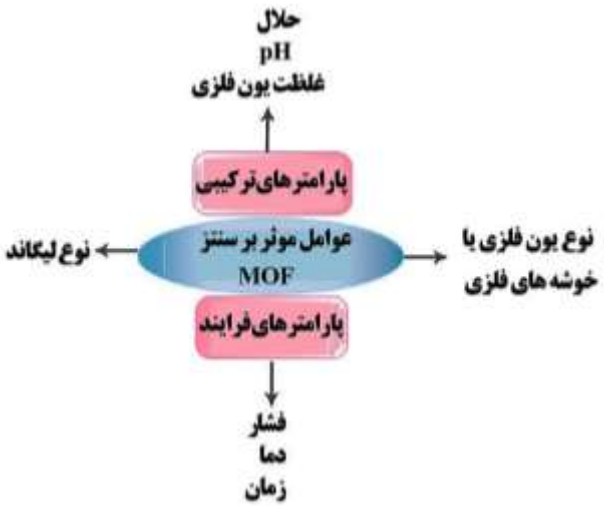
هم‌چنین هسته‌زایی و سرعت رشد بلور تحت تأثیر دما قرار می‌گیرد. ترکیبی از هسته‌زایی سریع‌تر و رشد نسبتاً آهسته بلور برای MOF-5 منجر به تشکیل نانوبلورهای همگن شد [۳۹]. با این حال، HKUST-1، از طریق گرم کردن محلول واکنش و خنک کردن آن جهت القای شروع رشد بلور سنتز شد.

### افزودنی‌ها

پلیمرها مواد افزودنی را در سطوح بلوری خاصی جذب می‌کنند و سرعت هسته‌زایی را به تأخیر می‌اندازند. عوامل مسدودکننده مولکولی نیز رشد بلور را از طریق جذب روی سطوح بلوری خاصی به تأخیر می‌اندازند (۳۸ و ۳۹). علاوه بر این، عوامل پوشاننده رشد بلور را متوقف کرده و مورفولوژی و اندازه بلورهای MOF را کنترل می‌کنند.

### میکرو امولسیون معکوس

مخلوط‌های پایدار ترمودینامیکی آب، مایع آب‌گریز و سورفکتانت در حضور کوسورفکتانت و الکل‌های کوتاه زنجیر به‌عنوان میکرو امولسیون شناخته می‌شود. میکرو امولسیون‌ها به‌طور طبیعی با مخلوط کردن مواد اولیه تشکیل می‌شوند. در صورتی‌که فاز پیوسته در یک حلال آلی و فاز پراکنده در آب باشد، این مخلوط‌ها به‌عنوان میکرو امولسیون معکوس شناخته می‌شوند. در ابتدا، مواد در فاز آبی حل می‌شوند و با اعمال یک محرک خارجی (مانند مایکروویو، تابش فراصوت، یا دما) یا برخورد بین قطرات، تشکیل تبلور القا می‌شود. با تغییر نسبت مولی از فاز پیوسته به سورفکتانت می‌توان مورفولوژی و اندازه بلورها را تنظیم کرد [۴۰].




شکل ۵. عوامل مؤثر بر سنتز MOF.

### ۳-٤- کاربردهای MOF

### جذب آلاینده‌ها از محلول‌های آبی

جذب آلاینده‌ها و حذف آن‌ها از محلول‌های آبی به دلیل ویژگی‌هایی نظیر سادگی، عملی بودن، و کم‌هزینه بودن، زیاد مورد توجه قرار گرفته است. از جمله مزایای این روش این است که مقدار محدودی محصولات جانبی ناخواسته ایجاد می‌کند و می‌توان از طیف گسترده‌ای از جاذب‌های قابل بازیافت استفاده کرد. علاوه بر این، مواد محلول و نامحلول، ترکیبات معدنی، آلی و زیستی مختلف را می‌توان با استفاده از این روش از محلول‌های آبی حذف کرد [۴۱]. MOFها به دلیل داشتن ساختاری انعطاف‌پذیر، متخلخل و قابل تنظیم از یک‌سو و ظرفیت جذب بالا و سطح ویژه بزرگ از سوی دیگر به‌عنوان ترکیباتی ایده‌آل برای حذف آلاینده‌ها از سیستم‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴۲].

### جذب گاز

در حال حاضر، حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی به دلیل اهمیت مسائل زیست‌محیطی، مورد توجه ویژه بسیاری از پژوهشگران قرار دارد. یکی از پدیده‌هایی که به‌شدت در تغییرات آب‌وهوایی جهانی (به‌ویژه در دهه‌های اخیر) نقش دارد، انتشار گازهای گلخانه‌ای است. توسعه مواد متخلخل برای جذب $CO_2$ نسبت به سایر مولکول‌ها چالش‌برانگیز است، زیرا کنترل اندازه منافذ در محدوده ۳ تا ۴ آنگستروم مشکل است و جاذب‌های جامد سنتی نظیر زئولیت‌ها و کربن‌های فعال، دارای ظرفیت جذب CO2 پایین و جداسازی انتخابی محدودی هستند (۱). MOFها به دلیل سطح ویژه بالا، اندازه منافذ قابل تنظیم، توپولوژی‌های قابل طراحی و کنترل، مواد ایده‌آلی برای جذب و جداسازی $CO_2$ هستند. اخیراً یانگ و همکاران، ماده جدیدی با ستون‌های آنیونی (به نام ZU-66) طراحی و ایجاد کردند که دارای "روتورهای مولکولی" برای جداسازی $CO_2/CH_4$ و $CO_2/N_2$ است که از نظر صنعتی اهمیت دارد [۴۳].

### MOF در نقش کاتالیست

یک روش معمول برای افزایش پایداری و فعالیت کاتالیستی MOFها، وارد کردن نانوذرات کاتالیستی فعال اما ناپایدار درون MOFهای متخلخل است. یکی از مهم‌ترین عوامل در سلول‌های سوختی غشای تبادل پروتون، واکنش کاهش اکسیژن (ORR) است. به علت کندی سینتیک ORR، به مقدار زیاد کاتالیست‌های پلاتین برای تسریع واکنش نیاز است که باعث افزایش ناخواسته‌ای در هزینه‌ها شده و استفاده تجاری در مقیاس بزرگ سلول‌های سوختی را با مشکل مواجه می‌کند. برای ساخت نانوکامپوزیت‌های فلزی با ساختار متخلخل سلسله‌مراتبی از طریق پیرولیز در جو بی‌اثر، MOFها اخیراً به‌عنوان قالب و پیش‌ساز بکار رفته‌اند [۴۴]. ترکیب چارچوب و ساختار منفذ دار MOFها می‌تواند بر عملکرد کاتالیست تأثیر بگذارد. برای بهینه‌سازی

کاتالیست‌های مبتنی بر MOF، نیاز است تا دینامیک MOFها، سایت‌های کاتالیستی آن‌ها، و سینتیک ذاتی واکنش‌های کاتالیستی مرتبط با آن‌ها شناسایی شود. برخی چالش‌های مرتبط با پایداری و بازسازی MOFها، مانند پیوندهای فلز–لیگاند که به دلیل ماهیت منحصربه‌فرد MOFها ممکن است در طول کاتالیز شکسته شوند، نیاز به مطالعه عمیق دارند و باید شرایطی برای به حداقل رساندن فرآیندهایی که منجر به غیرفعال‌سازی MOFها می‌شوند، شناسایی شود [۱۱].

Peng و همکاران کاربرد دیگری از خاصیت کاتالیسیتی MOFها را گزارش کردند که شامل تخریب فوتو الکتروشیمیایی آب توسط ZnNi MOF@ZnO بود که در آن ZnNi MOF@ZnO از طریق روش هیدروترمال دو مرحله‌ای به‌عنوان فوتو آند سنتز شد (شکل ۹) واکنش‌های اکسیداسیون آب توسط آرایه نانوسیم‌های ZnNi MOF@ZnO که به‌عنوان الکترو کاتالیست عمل می‌کند، تسهیل شد. نقش ZnNi MOF@ZnO، بهبود عملکرد فوتو الکتروشیمیایی و افزایش مکان‌های واکنش سطحی است [۴۵].

## MOF به عنوان حسگر

با وجود اینکه حسگرهای الکتروشیمیایی به دلیل توانایی پاسخ سریع، ارزان بودن و حساسیت زیادشان در تشخیص، همواره مورد توجه بوده‌اند [۴۶]، اما وجود برخی معایب در بیشتر الکتروکاتالیست‌ها از جمله عدم طراحی ساختاری، چگالی کم مکان‌های فعال و سطح کم، ایجاد مواد پیشرفته برای بهبود عملکرد سنسورهای الکتروشیمیایی را به یک مسئله مهم تبدیل کرده است [۴۷]. در پژوهشی با استفاده از تکنیک لایه به لایه، یک هسته سوپر پارامغناطیسی $Fe_3O_4$ محصور شده در یک پوسته چارچوب آلی–فلزی، معروف به $Fe_3O_4$@MIL-(Fe) 100 ساخته شد و برای اندازه‌گیری کلروژنیک اسید بکار رفت. حد تشخیص ۰/۰۵ میکرو مولار گزارش شد [۴۸].

در پژوهش دیگری ژانگ و همکاران با استفاده از سنتز هیدروترمال، MOF مشتق شده و روش حلال –گرمایی، سه نوع $TiO_2$ با ساختارهای نانو کره، گوی توخالی و نانوگل ایجاد کردند. اسپری کردن این سه نوع نمونه $TiO_2$ بر روی تراشه‌های میکرو بالانس کریستال کوارتز (QCM) منجر به ساخت نوعی حسگر رطوبت شد. این محققان عملکرد سنجش رطوبت این سه حسگر را در محدوده وسیعی از رطوبت (۰–۹۷ درصد) در دمای محیط ارزیابی کردند. علاوه بر پایداری و تکرارپذیری فوق‌العاده، کوتاه‌ترین زمان پاسخ/بازیابی (۵ ثانیه بر ۲ ثانیه) گزارش شد. از بین سه حسگر ایجاد شده، بیشترین حساسیت مربوط به سنسوری بود که در آن از TiO2 گوی توخالی استفاده شده بود. بر اساس نتایج این تحقیق، TiO2 مشتق شده از MOF با ساختار گوی توخالی به‌عنوان گزینه‌ای عالی برای تهیه سنسورهای رطوبت مبتنی بر QCM معرفی شد [۴۹].

## MOF در نقش ذخیره بار الکتروشیمیایی

با ادامه افزایش جمعیت انسانی، تقاضای جهانی انرژی در سال‌های اخیر افزایش یافته است. دو راه مقابله بر چالش افزایش تقاضای انرژی، استفاده از منابع انرژی تجدید پذیر قابل‌دسترس و به‌کارگیری رویه‌های مناسب برای تولید و ذخیره‌سازی مناسب انرژی برای آینده است. MOFها با ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود از جمله موادی هستند که برای ذخیره ساری انرژی و افزایش راندمان باتری‌ها بکار می‌روند. برای مثال در پژوهشی، باومن و همکاران. گزارش دادند که بهره‌برداری از MOFهای لیتیوم منجر به کنترل سیستماتیک محتوای لیتیوم و بهبود عملکرد باتری Li-S شده است [۵۰].

## MOF در سیستم‌های دارورسانی

MOFهای فرصت‌های زیادی برای کاربرد در زمینه‌های مختلف زیست پزشکی ارائه می‌دهند. خواص آن‌ها کاربرد آن‌ها را به‌عنوان سیستم تحویل دارو ممکن می‌سازد [۵۱]. برای مثال به‌منظور دستیابی به بستری کارآمد برای رهاسازی دقیق دارو، یک رویکرد درجا توسط عزیزی واحد و همکاران معرفی شد که در آن یک MOF مبتنی بر ایمیدازول روی (ZIF-8 MOF) با استفاده از آلژینات سدیم سنتز و پوشش داده شد. روش سنتز مکانیکی– شیمیایی و بدون استفاده از حلال، اجزای MOF و پودر آلژینات سدیم، نانو ذرات ZIF-8 پوشش داده شده با آلژینات (ZIF-8@alginate NPs) تولید شد. این محققان متفورمین (یک داروی خوراکی برای درمان دیابت نوع II) را در داخل منافذ ZIF-8 پوشش داده شده با آلژینات به دام انداختند [۵۲].

## ۳- نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر نشان داد که چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) با توجه به ساختار منحصربه‌فرد و قابلیت تنظیم بالا، گزینه‌های ایده‌آلی برای کاربردهای صنعتی و محیطزیستی هستند. استفاده از روش‌های سنتزی مختلف می‌تواند بر اندازه، مورفولوژی و خواص نهایی MOFها تأثیر بگذارد و بهینه‌سازی این روش‌ها برای هر کاربرد خاص، بسیار حائز اهمیت است. روش‌های سنتز MOFها از جمله روش انتشار، الکتروشیمیایی، مایکروویو، سونوشیمیایی، مکانیکی-شیمیایی و حلال-گرمایی معرفی و تأثیرات هر روش بر اندازه، مورفولوژی، خلوص و ساختار بلوری این مواد مورد بررسی قرار گرفت و مزایا و محدودیت‌های هر روش بیان شد.

نتایج نشان داد که روش مایکروویو به‌عنوان روشی سریع و مقرون‌به‌صرفه، امکان تنظیم دقیق اندازه بلورها و کنترل شرایط واکنش را فراهم می‌کند و برای تولید MOFهایی با ساختار بلوری بهینه مناسب است. از طرف دیگر، روش سونوشیمیایی به دلیل استفاده از امواج فراصوت و ایجاد حباب‌های گازی، به تشکیل سریع بلورها و کاهش زمان واکنش کمک می‌کند. این روش به دلیل سازگاری با محیطزیست و تولید نانوبلورهای باکیفیت مورد توجه قرار گرفته است. روش الکتروشیمیایی برای تولید MOFها در مقیاس صنعتی مناسب است. روش مکانیکی-شیمیایی که در دمای اتاق و بدون حلال انجام می‌شود، به‌عنوان روشی سبز با مصرف انرژی پایین معرفی شده و برای سنتز MOFهایی که نیاز به حلال ندارند، مناسب است. روش حلال-گرمایی نیز به دلیل تولید تک بلورها و امکان تنظیم پارامترهایی مانند زمان، دما و فشار، برای کاربردهای خاص مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به مزایای MOFها در دارو رسانی، جذب، ذخیره‌سازی و حذف آلاینده‌ها، این ترکیبات به‌عنوان موادی بسیار کارآمد در حفاظت محیطزیست و پیشبرد فناوری‌های صنعتی و پزشکی شناخته می‌شوند. در نهایت، پژوهش‌های آینده می‌توانند به بهبود بیشتر روش‌های سنتز و توسعه کاربردهای جدید برای MOFها بپردازد و بان در نظر گرفتن عوامل مؤثر بر خواص ساختاری و کارکردی این مواد، به تولید مواد نوآورانه‌ای دست یابند که در صنعت، پزشکی و محیطزیست به‌کارگیری مؤثرتری داشته باشند.

## ٤- منابع


[1] Samanidou VF, Deliyanni EA. Metal organic frameworks: Synthesis and application. Molecules. 2020;25(4):960. https://doi.org/10.3390/molecules25040960

[2] Shahid MU, Najam T, Islam M, Hassan AM, Assiri MA, Rauf A, ur Rehman A, Shah SS, Nazir MA. Engineering of metal organic framework (MOF) membrane for waste water treatment: Synthesis, applications and future challenges. Journal of water process engineering. 2024;57:104676. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104676

[3] Batten SR, Champness NR, Chen XM, Garcia-Martinez J, Kitagawa S, Öhrström L, O'keeffe M, Paik Suh M, Reedijk J. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). Pure and Applied Chemistry. 2013;85(8):1715-24. https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20

[4] Raptopoulou CP. Metal-organic frameworks: Synthetic methods and potential applications. Materials. 2021;14(2):310. https://doi.org/10.3390/ma14020310

[5] Shao W, Zhou YW, Chen Z, Chen YL, Li Y, Ban YJ, Yang WS, Xue M, Chen XM. In situ electrochemical potential-induced synthesis of metal organic framework membrane on polymer support for H2/CO2 separation. Journal of Colloid and Interface Science. 2024;665:693-701. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.03.181

[6] Manousi N, Zachariadis GA, Deliyanni EA, Samanidou VF. Applications of metal-organic frameworks in food sample preparation. Molecules. 2018;23(11):2896. https://doi.org/10.3390/molecules23112896

[7] Ji Y, You Y, Xu G, Yang X, Liu Y. Engineering metal organic framework (MOF)@ MXene based electrodes for hybrid supercapacitors–A review. Chemical Engineering Journal. 2024:149365. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149365

[8] Rocío-Bautista P, Pino V, Ayala JH, Ruiz-Pérez C, Vallcorba O, Afonso AM, Pasán J.

A green metal–organic framework to monitor water contaminants. RSC advances. 2018;8(55):31304-10. https://doi.org/10.1039/C8RA05862H

[9] Sharanyakanth PS, Radhakrishnan M. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) and its application in food packaging: A critical review. Trends in Food Science & Technology. 2020;104:102-16. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.08.004

[10] Lazarou KN, Psycharis V, Terzis A, Raptopoulou CP. Network diversity and supramolecular isomerism in copper (II)/1, 2-bis (4-pyridyl) ethane coordination polymers. Polyhedron. 2011;30(6):963-70. https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.12.030

[11] Safaei M, Foroughi MM, Ebrahimpoor N, Jahani S, Omidi A, Khatami M. A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2019;118:401-25. https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007

[12] Zhao J, Wei F, Xu W, Han X. Enhanced antibacterial performance of gelatin/chitosan film containing capsaicin loaded MOFs for food packaging. Applied Surface Science. 2020;510:145418. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145418

[13] Hu C, Xiao JD, Mao XD, Song LL, Yang XY, Liu SJ. Toughening mechanisms of epoxy resin using aminated metal-organic framework as additive. Materials Letters. 2019;240:113-6. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.123

[14] Howlader P, Mukherjee PS. Solvent directed synthesis of molecular cage and metal organic framework of copper (II) paddlewheel cluster. Israel Journal of Chemistry. 2019;59(3-4):292-8. https://doi.org/10.1002/ijch.201800155

[15] Shono T, Mingos DM, Baghurst DR, Lickiss PD. Novel energy sources for reactions. The Press Syndicate of the University of Cambridge: Cambridge; 2000.

[16] Bang JH, Suslick KS. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. Advanced materials. 2010;22(10):1039-59. https://doi.org/10.1002/adma.200904093

[17] Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. Chemical reviews. 2012;112(2):933-69. https://doi.org/10.1021/cr200304e

[18] Stock N. High-throughput investigations employing solvothermal syntheses. Microporous and mesoporous materials. 2010;129(3):287-95. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.06.007

[19] Dai J, Xiao X, Duan S, Liu J, He J, Lei J, Wang L. Synthesis of novel microporous nanocomposites of ZIF-8 on multiwalled carbon nanotubes for adsorptive removing benzoic acid from water. Chemical Engineering Journal. 2018;331:64-74. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.090

[20] Ye JW, Zhou X, Wang Y, Huang RK, Zhou HL, Cheng XN, Ma Y, Zhang JP. Room-temperature sintered metal-organic framework nanocrystals: A new type of optical ceramics. Sci. China Mater. 2018;61(3):424-8. https://doi.org/10.1007/s40843-017-9184-1

[21] Danyan XI, Huabin XI, Zhiguo ZH, Qiwei YA, Yiwen YA, Qilong RE, Zongbi BA. Porous hydrogen-bonded organometallic frameworks for adsorption separation of acetylene and carbon dioxide. CIESC Journal. 2017;68(1):154. https://doi.org/10.11949/j.issn.0438-1157.20161055

[22] Dhanya VS, Sudarsanakumar MR, Suma S, Ng SW, Augustine MS, Roy SM. Crystal structure, thermal decomposition, photoluminescence and magnetic studies of a new two dimensional metal–organic framework constructed from infinite chains of edge-sharing CeO6 (H2O) 2 (NO3) polyhedron with bullet shaped channels. Inorganic Chemistry Communications. 2013;35:140-3. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.06.003

[23] Wang PL, Xie LH, Joseph EA, Li JR, Su XO, Zhou HC. Metal–organic frameworks for food safety. Chemical reviews. 2019 Jul 30;119(18):10638-90. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00257

[24] Anumah A, Louis H, Hamzat AT, Amusan OO, Pigweh AI, Akakuru OU, Adeleye AT, Magu TO. Metal-organic frameworks (MOFs): recent advances in synthetic methodologies and some applications. Chemical Methodologies. 2019;3(3):283-305. https://doi.org/10.22034/chemm.2018.139807.1067

[25] Klinowski J, Paz FA, Silva P, Rocha J. Microwave-assisted synthesis of metal–organic frameworks. Dalton Transactions. 2011;40(2):321-30. https://doi.org/10.1039/C0DT00708K

[26] Chen D, Zhang Y, Chen B, Kang Z. Coupling effect of microwave and mechanical forces during the synthesis of ferrite nanoparticles by microwave-assisted ball milling. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013;52(39):14179-84. https://doi.org/10.1021/ie401890j

[27] Phan PT, Hong J, Tran N, Le TH. The properties of microwave-assisted synthesis of metal–organic frameworks and their applications. Nanomaterials. 2023;13(2):352. https://doi.org/10.3390/nano13020352

[28] Mahmoud MM. Microwave-assisted fast synthesis of MOF-801. Next Materials. 2025;6:100316. https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2024.100316

[29] Kaupp G. Mechanochemistry: the varied applications of mechanical bond-breaking. Cryst Eng Comm. 2009;11(3):388-403. https://doi.org/10.1039/B810822F

[30] Garay AL, Pichon A, James SL. Solvent-free synthesis of metal complexes. Chemical Society Reviews. 2007;36(6):846-55. https://doi.org/10.1039/B600363J

[31] Friščić T, Fábián L. Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG). Cryst Eng Comm. 2009;11(5):743-5. https://doi.org/10.1039/B822934C

[32] Martinez Joaristi A, Juan-Alcañiz J, Serra-Crespo P, Kapteijn F, Gascon J. Electrochemical synthesis of some archetypical Zn2+, Cu2+, and Al3+ metal organic frameworks. Crystal Growth & Design. 2012;12(7):3489-98. https://doi.org/10.1021/cg300552w

[33] Yang F, Huang H, Wang X, Li F, Gong Y, Zhong C, Li JR. Proton conductivities in functionalized UiO-66: tuned properties, thermogravimetry mass, and molecular simulation analyses. Crystal Growth & Design. 2015;15(12):5827-33. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01190

[34] Liu JM, Liu T, Wang CC, Yin XH, Xiong ZH. Introduction of amidoxime groups into metal-organic frameworks to synthesize MIL-53 (Al)-AO for enhanced U (VI) sorption. Journal of Molecular Liquids. 2017;242:531-6. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.024

[35] Bian Y, Xiong N, Zhu G. Technology for the remediation of water pollution: A review on the fabrication of metal organic frameworks. Processes. 2018;6(8):122. https://doi.org/10.3390/pr6080122

[36] Mottillo C, Friščić T. Advances in solid-state transformations of coordination bonds: From the ball mill to the aging chamber. Molecules. 2017;22(1):144. https://doi.org/10.3390/molecules22010144

[37] Vilela C, Kurek M, Hayouka Z, Röcker B, Yildirim S, Antunes MD, Nilsen-Nygaard J, Pettersen MK, Freire CS. A concise guide to active agents for active food packaging. Trends in Food Science & Technology. 2018;80:212-22. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.08.006

[38] Chalati T, Horcajada P, Gref R, Couvreur P, Serre C. Optimisation of the synthesis of MOF nanoparticles made of flexible porous iron fumarate MIL-88A. Journal of Materials Chemistry. 2011;21(7):2220-7. https://doi.org/10.1039/C0JM03563G

[39] Hermes S, Witte T, Hikov T, Zacher D, Bahnmüller S, Langstein G, Huber K, Fischer RA. Trapping metal-organic framework nanocrystals: an in-situ time-resolved light scattering study on the crystal growth of MOF-5 in solution. Journal of the American Chemical Society. 2007;129(17):5324-5. https://doi.org/10.1021/ja068835i

[40] Tanaka D, Henke A, Albrecht K, Moeller M, Nakagawa K, Kitagawa S, Groll J. Rapid

preparation of flexible porous coordination polymer nanocrystals with accelerated guest adsorption kinetics. Nature Chemistry. 2010;2(5):410-6. https://doi.org/10.1038/nchem.627

[41] Wang S, Wei ZW, Zhang J, Jiang L, Liu D, Jiang JJ, Si R, Su CY. Framework disorder and its effect on selective hysteretic sorption of a T-shaped azole-based metal–organic framework. IUCrJ. 2019;6(1):85-95. https://doi.org/10.1107/S2052252518015749

[42] Qiu H, Ye M, Zeng Q, Li W, Fortner J, Liu L, Yang L. Fabrication of agricultural waste supported UiO-66 nanoparticles with high utilization in phosphate removal from water. Chemical Engineering Journal. 2019;360:621-30. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.017

[43] Yang L, Cui X, Zhang Y, Wang Q, Zhang Z, Suo X, Xing H. Anion pillared metal–organic framework embedded with molecular rotors for size-selective capture of CO2 from CH4 and N2. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2019;7(3):3138-44. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04916

[44] Choi S, Oh M. Well-Arranged and Confined Incorporation of PdCo Nanoparticles within a Hollow and Porous Metal–Organic Framework for Superior Catalytic Activity. Angewandte Chemie. 2019;131(3):876-81. https://doi.org/10.1002/ange.201812827

[45] Peng Z, Abbas SC, Lv J, Yang R, Wu M, Wang Y. Mixed-metal organic framework-coated ZnO nanowires array for efficient photoelectrochemical water oxidation. International Journal of Hydrogen Energy. 2019;44(5):2446-53. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.064

[46] Lu X, Jayakumar K, Wen Y, Hojjati-Najafabadi A, Duan X, Xu J. Recent advances in metal-organic framework (MOF)-based agricultural sensors for metal ions: a review. Microchimica Acta. 2024;191(1):58. https://doi.org/10.1007/s00604-023-06121-2

[47] Zuo LQ, Zhang TF, Zhang ZK, Hou JX, Liu GJ, Du JL, Li LJ. A 3D binuclear salen-based multifunctional MOF: Degradation of MO dye and highly selective sensing of Fe3+. Inorganic Chemistry Communications. 2019;99:113-8. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.11.006

[48] Chen Y, Huang W, Chen K, Zhang T, Wang Y, Wang J. A novel electrochemical sensor based on core-shell-structured metal-organic frameworks: The outstanding analytical performance towards chlorogenic acid. Talanta. 2019;196:85-91. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.12.033

[49] Zhang D, Chen H, Li P, Wang D, Yang Z. Humidity sensing properties of metal organic framework-derived hollow ball-like TiO2 coated QCM sensor. IEEE Sensors Journal. 2019;19(8):2909-15. https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2890738

[50] Yang X, Zhu P, Ren J, Chen Y, Li X, Sha J, Jiang J. Surfactant-assisted synthesis and electrochemical properties of an unprecedented polyoxometalate-based metal–organic nanocaged framework. Chemical Communications. 2019;55(9):1201-4. https://doi.org/10.1039/C8CC08559E

[51] Park KM, Kim H, Murray J, Koo J, Kim K. A facile preparation method for nanosized MOFs as a multifunctional material for cellular imaging and drug delivery. Supramolecular Chemistry. 2017;29(6):441-5. https://doi.org/10.1080/10610278.2016.1266359

[52] Vahed TA, Naimi-Jamal MR, Panahi L. Alginate-coated ZIF-8 metal-organic framework as a green and bioactive platform for controlled drug release. Journal of Drug Delivery Science and Technology. 2019;49:570-6. https://doi.org/10.1016/j.jddst.2018.12.022

Nanomeghyas
www.nanomeghyas.ir
نانومقیاس

# Metal-Organic Frameworks (MOFs): An Analysis of Synthesis Methods and Their Applications

**Seyed Mohsen Mousavi**

**Department of Chemistry Education, Farhangian University, Tehran, Iran**

**Abstract:** Metal-organic frameworks (MOFs) have garnered significant attention recently due to their properties, including high porosity, large specific surface area, and tunable characteristics. This article examines various MOF synthesis methods, such as diffusion, electrochemical, microwave, sonochemical, mechanochemical, and solvothermal methods, analyzing the advantages and disadvantages of each. These methods influence synthesized MOFs' size, morphology, and purity, affecting their efficiency. The article also highlights the potential applications of MOFs, including drug delivery, humidity sensors, pollution adsorbents, and catalysts in chemical reactions, underscoring their roles in medicine, industry, and environmental protection. MOFs are especially applied to removing pollutants from aqueous environments and adsorption gases like carbon dioxide. Overall, this study demonstrates that selecting an appropriate synthesis method can enhance MOFs' structural and functional properties, broadening their applications in various industries and environmental conservation.

**Keywords**: Metal-organic frameworks, synthesis, applications

.

*Correspondent Author Email: *smm4566@cfu.ac.ir* *2025 | volume 4 | Issue 11 | pages 43-56*