

منابع

۱. درویشی ف. زیست شناسی و زیست فناوری مخمر یاروویا لیپولیتیکا. انتشارات دانشگاه مراغه. ۱۳۹۷.
2. Andrianantoandro E, Basu S, Karig DK, Weiss R. Synthetic biology: new engineering rules for an emerging discipline. *Molecular Systems Biology*. 2006; 2(1):2006-0028.
3. El Karoui M, Hoyos-Flight M, Fletcher L. Future Trends in Synthetic Biology—A report. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2019; 7: 175.
4. Darvishi F, Ariana M, Marella ER, Borodina I. Advances in synthetic biology of oleaginous yeast *Yarrowia lipolytica* for producing non-native chemicals. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2018; 102:5925-5938.
5. Davies JA. Real-world synthetic biology: is it founded on an engineering approach, and should it be?. *Life*. 2019; 9(1):6.
6. Frost AT, Jacobsen IH, Worberg A, Martínez JL. How synthetic biology and metabolic engineering can boost the generation of artificial blood using microbial production hosts. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2018; 6:186.
7. Gibson DG, Benders GA, Andrews-Pfannkoch C, Denisova EA, Baden-Tillson H, Zaveri J, Stockwell TB, Brownley A, Thomas DW, Algire MA, Merryman C. Complete chemical synthesis, assembly, and cloning of a *Mycoplasma genitalium* genome. *Science*. 2008; 319(5867):1215-1220.
8. Meng F, Ellis T. The second decade of synthetic biology: 2010-2020. *Nature Communications*. 2020; 11(1):1-4.
9. Pretorius IS, Boeke JD. Yeast 2.0—connecting the dots in the construction of the world's first functional synthetic eukaryotic genome. *FEMS Yeast Research*. 2018; 18(4):foy032.
10. Wang F, Zhang W. Synthetic biology: recent progress, biosafety and biosecurity concerns, and possible solutions. *Journal of Biosafety and Biosecurity*. 2019; 1(1):22-30.

کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی در جذب، ذخیره‌سازی و جداسازی ترکیب‌های حاوی کربن

منیژه السادات بدیعی^۱ و مسعود میرزائی^۲

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد ۹۱۷۷۹۴۸۹۷۴، ایران

چکیده

در دهه‌های گذشته چالش‌های زیست‌محیطی، مانند گرم شدن کره زمین، آلودگی آب و باران اسیدی بسیار مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند. چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) ترکیب‌هایی متشکل از یون‌های فلزی و /یا خوشه‌های کوئوردینه شده با لیگاندهای آلی هستند که به دلیل ویژگی‌های برجسته فیزیکی و شیمیایی خود، نویدبخش کاهش این چالش‌های زیست‌محیطی هستند. از بارزترین ویژگی‌های MOFها می‌توان به ساختارهای کریستالی منحصربه‌فرد، حفره‌های قابل تنظیم، تخلخل زیاد و اندازه کوچک حفره‌ها اشاره کرد. عملکرد این چارچوب‌ها را می‌توان در پروژه‌های سبزاز جمله جذب کربن، حذف گازهای مضر CO_2 و CH_4 بررسی کرد. در این پژوهش به پیشرفت‌های اخیر استفاده از MOF به عنوان بستری برای انرژی پاک از جمله ذخیره فیزیکی و شیمیایی ترکیب‌های دارای کربن پرداخته خواهد شد. هم‌چنین چالش‌ها و فرصت‌های مربوط به

۱. دانشجوی دکتری تخصصی شیمی معدنی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲. استاد شیمی معدنی، دانشگاه فردوسی مشهد. mirzaeesh@um.ac.ir, mirzaei487@yahoo.com

این فناوری‌های نوین نیز بررسی می‌شود. افزون بر این، چشم‌اندازهای استفاده تجاری و گسترده از MOF در مقابله با چالش‌های زیست‌محیطی نیز مورد بحث خواهد بود.

کلید واژگان: چارچوب‌های فلز-آلی؛ جذب؛ دی‌اکسید کربن؛ متان؛ تخلخل

۱. مقدمه

لیگاند‌های آلی، شرایط سنتزی (دما، مقدار pH، غلظت یون ... و) روش‌های سنتزی (روش هیدروترمال، تابش میکروویو ... و) می‌توان ساختارها و ویژگی‌های چارچوب‌های فلز-آلی را به راحتی تنظیم کرد (۱۲).

یک روش مفید دیگر برای ایجاد گروه‌های عاملی متنوع در MOFها، اصلاح پسا سنتزی^۲ (PSM) است که به طور معمول به وسیله تشکیل گروه عاملی جدید از طریق تغییر لیگاند‌های آلی و یا تشکیل واحدهای ساختاری ثانویه^۳ معدنی MOF (SBUs) شامل مولکول‌های آلی و گروه‌های اتصال‌دهنده فلز انجام می‌شود (۱۳). افزون بر این، باید به تخلخل زیاد و اندازه کوچک حفره‌ها که بارزترین ویژگی چارچوب‌های فلز-آلی هستند، توجه ویژه شود (۱۴). تخلخل بالا، موجب فعال شدن موقعیت‌های قابل دسترس شده و انتشار و انتقال انبوه را تسهیل می‌کند. اندازه کوچک حفره‌ها نیز باعث جذب و جداسازی مولکول‌های کوچک می‌شود (۱۵).

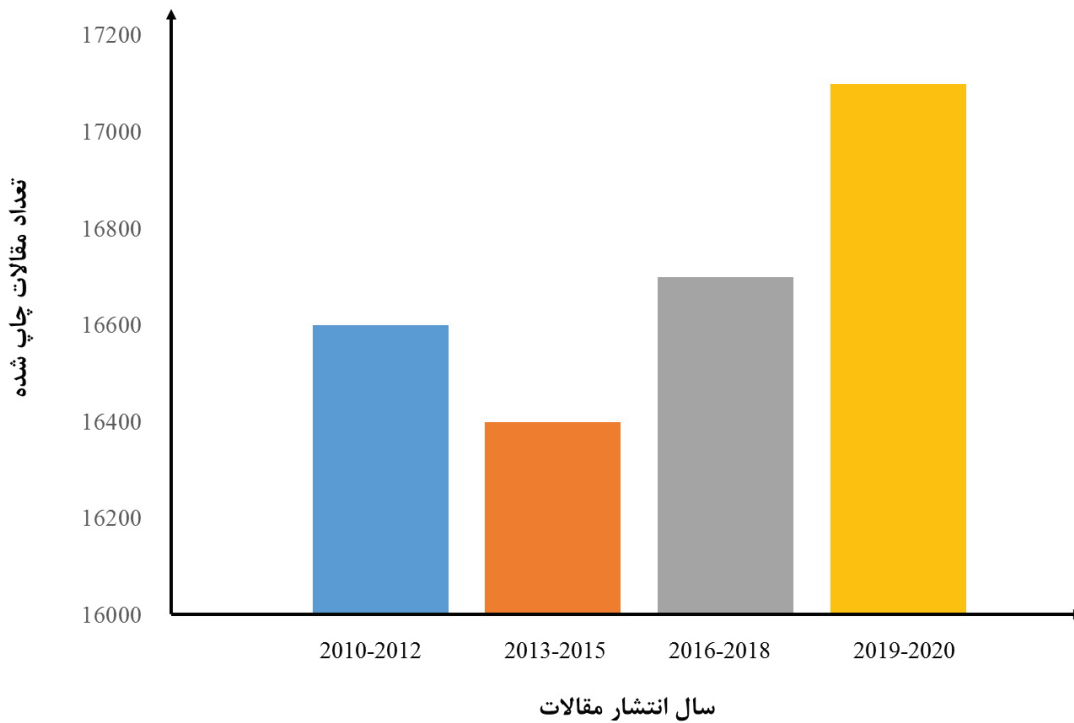
MOFها طی تجزیه حرارتی می‌توانند به کربن‌های متخلخل، ترکیب‌های برپایه فلز مانند اکسیدها/ کربیدها/ فسفیدها و سولفیدهای فلزی و هیبریدهای آن‌ها تبدیل شوند که از جمله موارد مهم برای کاربردهای جذب و ذخیره انرژی هستند (۱۶). ساختار فرآورده به دست آمده از این فرآیندها را می‌توان با تغییر دما، زمان و انواع گازها کنترل کرد (۱۷). ترکیب‌های مشتق شده از MOF در مقایسه با نوع سنتز شده با استفاده از روش سنتی، عملکرد بسیار بهتری را نشان می‌دهند (۱۸). به تازگی، تبدیل حرارتی MOFها به مواد برپایه کربن و اکسیدهای فلزی در مورفولوژی‌های یک بُعدی و دو بُعدی به خوبی تعریف شده‌اند و به دلیل داشتن کاربردهای ویژه در ذخیره گاز، بنزین و انرژی الکتروشیمیایی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (۱۹).

امروزه وجود آلودگی‌های جدی و خطرناک برای محیط زیست، توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۱). با شهرنشینی و صنعتی شدن جوامع بشری در دهه‌های گذشته، چالش‌های بسیاری در زمینه انرژی و محیط زیست، از جمله تغییرات جهانی آب و هوا، آلودگی محیط زیست و کاهش منابع طبیعی پدید آمده است (۲،۳). برای کاهش یا از بین بردن این نگرانی‌ها، سیاست‌های محکم، فناوری‌های پیشرفته و مواد کاربردی جدید تدوین شده است (۴،۵). در طی این چند دهه، مواد متفاوتی با سطح تماس بالا و تخلخل زیاد برای حذف آلاینده‌های محیطی به کار رفته است؛ از جمله آن‌ها می‌توان به مواد کربنی (۶)، ژئولیت‌ها (۷)، سیلیس‌های مزوپور (۸،۹) و چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) (۹) اشاره کرد. در میان این مواد، چارچوب‌های فلز-آلی به دلیل تخلخل بسیار زیاد، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، قابلیت تنظیم ساختاری و کاربردی، توجه بسیاری از پژوهش‌گرها را به خود جلب کرده است (۱۰).

چارچوب‌های فلز-آلی از اتصال بین یون‌ها/ کلاسترهای فلزی و لیگاند‌های آلی ساخته می‌شوند. از آنجا که پیوندهای کوئوردیناسیونی از پیوندهای کووالانسی ضعیف‌تر هستند، چارچوب‌های فلز-آلی نسبت به مواد متخلخل معمولی، مانند ژئولیت‌ها یا مواد برپایه کربن متخلخل، پایداری به نسبت کمی را نشان می‌دهند (۱۱). اما به دلیل مزایای این چارچوب‌ها در ساختارهای کریستالی منحصر به فرد، تخلخل، اندازه حفره‌های قابل تنظیم و شیمی متناسب با آن، توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند. به طور کلی، با کنترل فرآورده ساخته شده به وسیله سنتز شیمیایی، به ویژه برای تقلید از یک فرآورده طبیعی، مانند مواد شیمیایی آغازکننده (پیش‌سازهای فلزی و

نشان می‌دهد. این بررسی، مطالعه مختصری در مورد کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی در جذب کربن و به‌طور عمده جذب CO_2 ، CH_4 و حذف گازهایی زیان‌بار مانند CO طی سال‌های گذشته خواهد بود.

طراحی چارچوب‌های فلز-آلی یک هدف جذاب و چالش‌برانگیز در شیمی محیط زیست و پژوهش‌های مربوط به آن در سال‌های اخیر است. شکل ۱-۱ رشد کارهای پژوهشی در زمینه کاربردهای چارچوب‌های فلز-آلی در جذب، ذخیره‌سازی و جداسازی آلاینده‌های زیست محیطی طی ده سال اخیر را



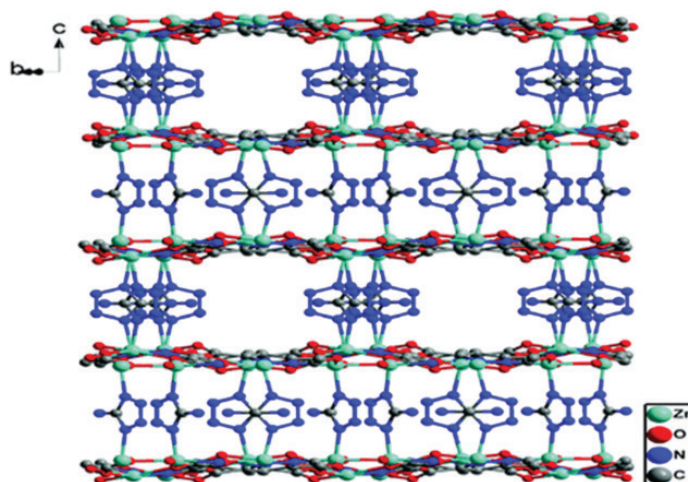
شکل ۱-۱. رشد کارهای پژوهشی در زمینه کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی در جذب کربن طی ده سال اخیر

۲. ذخیره‌سازی کربن

۱-۲. جذب CO_2

ساختار یک چارچوب فلز-آلی جدید و مقاوم با توانایی جذب بالای CO_2 در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. این کُنشسار ناهمگن می‌تواند به کمک Bu_4NBr واکنش اتصال CO_2 به کربنات حلقوی را در شرایط عاری از حلال تسهیل کند. افزون‌بر این، کُنشسار $\text{Zn}(\text{PZDC})(\text{ATZ})$ پایداری شیمیایی و بازآرایی قابل قبولی را برای هفت چرخه و بدون از دست دادن ویژگی کُنشساری نشان می‌دهد. هم‌چنین، یک سازوکار کُنشساری قابل قبول از اثرهای هم‌افزایی حاصل از کُنشسارهای $\text{Zn}(\text{PZDC})(\text{ATZ})/\text{Bu}_4\text{NBr}$ برای تبدیل CO_2 به کربنات حلقوی پیشنهاد شده است (۲۳).

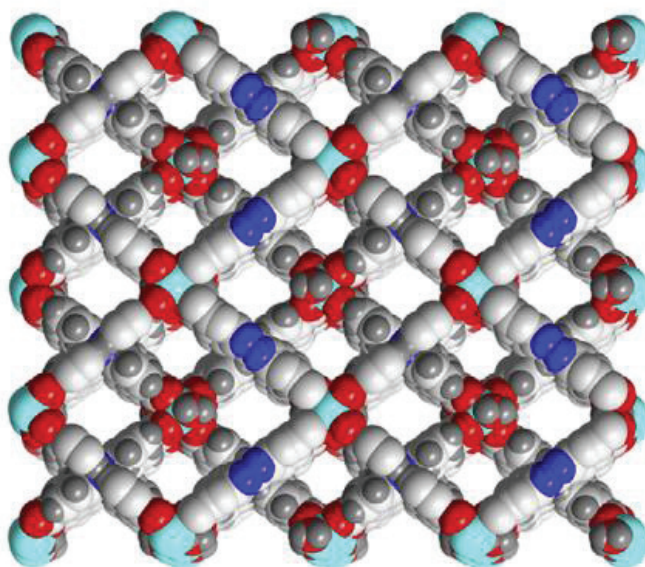
دی‌اکسید کربن یکی از جزءهای اصلی گازهای گلخانه‌ای است که به‌طور عمده از سوختن سوخت‌های فسیلی تولید می‌شود (۲۰). با افزایش انتشار دی‌اکسید کربن، نیاز به توسعه و بهبود فناوری‌های کارآمد و امکان‌پذیر در جذب و ذخیره‌سازی کربن^۱ (CCS) به‌طور فزاینده‌ای احساس می‌شود (۲۱). به‌طور مثال، دو MOF ریزمتخلخل سنتز شده بر پایه ی LCU-105 و $\text{Co}^{\text{II}}(\text{LCU-106})$ به دلیل داشتن موقعیت‌های فعال فراوان شامل کاتیون‌های $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$ و اتم‌های کوئوردینه نشده اکسیژن کربوکسیلاتی، جذب و انتخاب‌پذیری بالایی برای مخلوط گازهای CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 نشان می‌دهند (۲۲).



شکل ۱-۲. ساختار سه‌بُعدی $[Zn_2(PZDC)(1/2ATZ)_2(H_2O)_2 \cdot 2.5H_2O]$
 $(H_2PZDC = 3,5\text{-pyrazoledicarboxylic acid}, 5\text{-ATZ} = 5\text{-aminotetrazole}) Zn(PZDC)(ATZ)$

به‌عنوان گره تهیه شده است که افزون‌بر تراکم بالای گروه‌های نیتروژن‌دهنده، مراکز غنی فلزی کوئوردینه شده با آب نیز دارد (شکل ۲-۲). حضور موقعیت‌های فلزی آزاد به همراه مکان‌های بازی نیتروژنی، باعث افزایش ظرفیت جذب CO_2 می‌شود و هم‌چنین گُشسپار ناهمگن کارآمدی می‌سازد که قادر است در دمای اتاق CO_2 را در کربنات حلقوی به‌طور شیمیایی پایدار کند (۲۶).

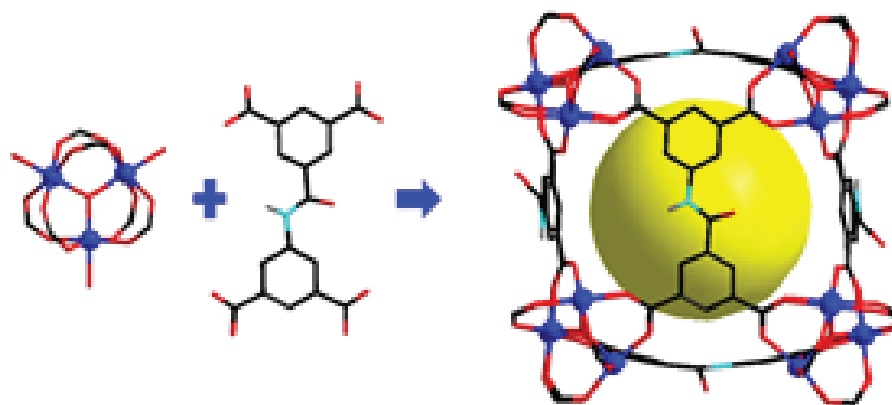
چارچوب‌های فلز-آلی دارای سطح تماس وسیع، موقعیت‌های فلزی آزاد (OMS) و قابلیت اصلاح‌پذیری هستند. افزون‌بر این، برای تحقق جذب مؤثر CO_2 ، ساختار چارچوب‌های فلز-آلی را می‌توان از طریق برخی از طراحی‌های منطقی، مانند ایجاد موقعیت‌های فلزی آزاد، کنترل اندازه/شکل حفره و یا عامل‌دار کردن آن اصلاح کرد (۲۴، ۲۵). به‌طور مثال، یک چارچوب فلز-آلی جدید براساس یون روی (II)



شکل ۲-۲. ساختار سه‌بُعدی $[Zn(H_2O)(HL)] \cdot (DMF)_2(H_2O)_2$
 $H_3L = 2\text{-(4-carboxyphenyl)-1H-benzimidazole-5-carboxylic acid}, DMF = N,N\text{-dimethylformamide}$

این چارچوب فلز-آلی پتانسیل امیدوارکننده‌ای را در جذب و جداسازی گاز دی‌اکسید کربن نسبت به متان و نیتروژن نشان می‌دهد (۲۷).

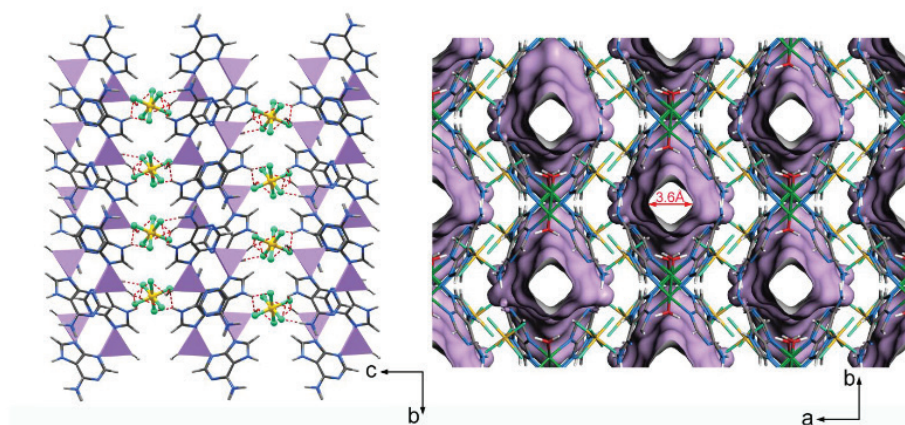
چارچوب‌های فلز-آلی ابرمولکولی (SMOF) به عنوان یک خانواده جدید از مواد متخلخل نوظهور هستند. برای نمونه، یک SMOF به روش انتشار از کمپلکس کاتیونی مس، آدنین و آنیون‌های هگزاfluوروسیلیکات سنتز شد (شکل ۳-۲).



شکل ۳-۲. ساختار $[Sc_3(\mu_3-O)(L)_{1.5}(H_2O)_3Cl]_n$
 $[H_4L = 5-(3,5-dicarboxybenzamido)isophthalic acid]$

درصد وزنی CO_2 در ۲۹۸ K بالاترین انتخاب‌پذیری برای CO_2 / N_2 را در بین تمامی چارچوب‌های فلز-آلی عامل‌دار شده با آمید نشان داد (شکل ۴-۲). براساس شبیه‌سازی‌های مونت‌کارلو، گروه آمید و نیز موقعیت‌های فلزی آزاد به عنوان مکان‌های اتصال CO_2 عمل می‌کنند که ممکن است در جذب انتخابی با ظرفیت بالای گاز CO_2 نقش داشته باشند (۲۸).

MOFهای عامل‌دار شده با آمید^۲ (AFMOF)، چارچوب‌هایی اصلاح شده با افزودن یک گروه آمید هستند با ویژگی‌های ذاتی انعطاف‌پذیری و قطبش‌پذیری که در ذخیره‌سازی و جداسازی مؤثر گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند. چارچوب NJU-Bai49 با پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و جذب بسیار انتخابی دی‌اکسید کربن سنتز شد. این AFMOF با جذب ۴/۵



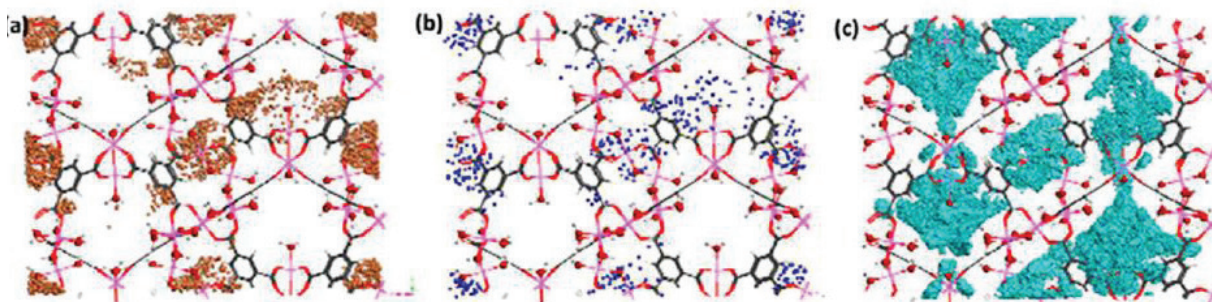
شکل ۴-۲. ساختار سه‌بعدی $[Cu_2(ade)_4(H_2O)_2](SiF_6)_2$
 [SMOF-SIFSIX-1, ade = adenine]

این، کنترل اندازه حفره‌های یک چارچوب فلز-آلی به دنبال عامل دار کردن آن با آمین، باعث بهبود عملکرد جذب CO_2 می‌شود (۳۴-۳۶). افزون بر توانایی جذب، پایداری در شرایط مرطوب نیز شاخص دیگری برای ارزیابی MOF است. در حال حاضر، MOFهایی که قادر به جذب CO_2 در رطوبت هستند شامل MIL-100 (Fe) و KAUST-8 می‌شوند (۳۷). به تازگی، MIL-96 (Al) میزان جذب خوبی را تا ۴۰٪ رطوبت نسبی^۱ (RH) نشان داده است (۳۸). در RH متوسط، آب و دی‌اکسید کربن در ناحیه‌های متفاوت ساختار جذب می‌شوند. این پدیده را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که جذب مولکول‌های آب در حفره‌هایی رخ می‌دهد که گروه‌هایی با توانایی آب دوستی بیشتری دارند مانند Al-OH terminal و Al-OH terminal، در حالی که گاز CO_2 در حفره‌های باقی مانده که شامل گروه‌هایی با ویژگی آب دوستی کمتری هستند، جذب می‌شود؛ حفره‌ای که جذب پایدار CO_2 را در شرایط مرطوب تضمین می‌کند (شکل ۵-۲).

با این حال، بسیاری از MOFها مانند HKUST-1، MOF-5 و MOF-74 در معرض هوای مرطوب، ناپایدار هستند. بنابراین، بهبود پایداری MOFها در محیط آبی برای کاربرد عملی آنها از ارزش بالایی برخوردار است. یک روش مؤثر برای رفع این چالش، تهیه MOF با سطح آب‌گریز است؛ پوشش‌های آب‌گریز نه تنها پایداری آبی MOFها را بسیار بالا می‌برد بلکه حفاظت کاملی را در برابر یورش مولکول‌های آب فراهم می‌کند (۳۹).

بعلاوه، MOFهای معمولی با OMS نیز برای ذخیره سازی CO_2 مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که شامل MIL-101 (Cr) و MIL-100, Mg-MOF-74, HKUST-1 هستند (۲۹-۳۱). توجه داشته باشید که MIL-101 (Cr) دارای ساختار قفس مانند مزومتخلخل و موقعیت‌های اشباع نشده Cr بوده که هر دو می‌توانند موجب جذب مؤثر CO_2 و CH_4 شوند. با این وجود، MOFهای سنتز شده MIL-101 جذب CO_2 کمتری را نشان می‌دهد (۳۲). برای حل این مشکل، راهکارهای مؤثری تدوین شده است. به عنوان مثال، MOF را می‌توان با سایر مواد جذب کننده مانند مقادیر اندکی کربن فعال (نوع Maxsorb-III) ترکیب کرد تا عملکرد جذب بالای CO_2 را در هر دو حالت وزنی و حجمی حفظ کند (۳۳). به عنوان مثال، نتایج یک بررسی نشان داد جذب CO_2 و CH_4 توسط یک کامپوزیت پیشنهادی [MAX-MIL] از MIL-101 (Cr) و کربن فعال، ۱۰٪ (به صورت حجمی) و ۱۵٪ (به صورت وزنی) بالاتر از میزان جذب در MOF تنها است.

ظرفیت جذب CO_2 در MOFهایی با لیگاند هتروسیکلی شامل S، N، و O- بالاتر از MOFهای خالص است. به طور مثال، MOFهای حاوی لیگاندهای O هتروسیکلی بالاترین ظرفیت جذب CO_2 را دارند که چهار برابر بیشتر از میزان جذب در UiO-67 است. هم چنین، ظرفیت جذب گاز CO_2 در MOF با لیگاندهای هتروسیکلی به دلیل تقویت نیروهای پراکندگی و نیروهای الکترواستاتیک، بسیار افزایش یافته است. افزون بر



شکل ۵-۲. محل‌های اشغال شده در MIL-96 (Al)؛ CO_2 (نارنجی)، N_2 (آبی) و H_2O (آبی فیروزه‌ای)، در ۳۰۳ K و فشار ۱ بار، RH = ۸۵٪.

۲-۲. جذب CH_4

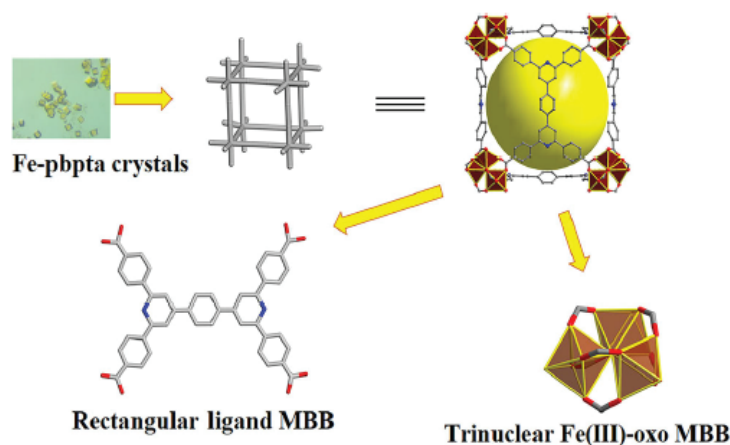
محیطی ناشی از آن، CH_4 یک سوخت جایگزین امیدوارکننده

با مصرف مداوم سوخت‌های فسیلی و آلودگی‌های زیست

برپایه‌ی آهن است (شکل ۵-۲) که مساحت سطح بسیار بالای $4/937 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET) و حجم حفره‌ای به بزرگی $2/15 \text{ cm}^3/\text{g}$ دارد (۴۲).

این MOF بیشترین میزان جذب وزنی $369 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ را در شرایط ذخیره‌سازی مؤثر DOE (۳۵ بار و ۲۹۸ K) و ظرفیت تحویل حجمی بالای 192 cc/cc در ۲۹۸ K و ۶۵ بار را نشان می‌دهد. افزون‌براین، Fe-pbpta با داشتن پایداری آبی و حرارتی بالا، یک گزینه امیدوارکننده برای ذخیره‌سازی CH_4 است (۴۲).

محسوب می‌شود. در سال ۲۰۱۲، وزارت انرژی ایالات متحده^۱ (DOE) اهداف $350 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ و $700 \text{ cm}^3(\text{CH}_4)/\text{g}$ را برای ظرفیت‌های ذخیره‌سازی حجمی/وزنی در دمای اتاق پیشنهاد کرد (۴۰). تعداد زیادی از MOFها مانند MOF-519, Ni-MOF-74, HKUST-1, PCN-14, UTSA-76 و Al-soc-MOF-1 ظرفیت جذب وزنی/حجمی CH_4 را افزایش داده‌اند (۴۱). به‌عنوان مثال MOFهای مربع-اکتاهدرونی^۲ (SOC) دارای ویژگی‌های عالی از جمله تخلخل بالا، ظرفیت ذخیره‌سازی فراوان گاز و پایداری حرارتی/شیمیایی هستند. برای مثال، Fe-pbpta یک soc-MOF



شکل ۵-۲. بلورهای زرد مکعبی Fe-pbpta؛ و

چارچوب ساخته شده از [Fe₃(μ₃-O)(H₂O)₃(-COO)₆] iron(III) MBB سه هسته‌ای و لیگاند تراکریوکسیلاتی pbpta⁴⁻

کمپلکس‌های فلزی، آن‌ها را به مواد مناسبی برای جذب متان تبدیل می‌کند. منحنی‌های هم‌دمای جذب-دفع متان از کمپلکس‌های فلزی برگشت پذیر بودند. کمپلکس قلع (IV) و نیکل (II) منحنی‌های هم‌دمای نوع-III را به نمایش گذاشته‌اند در حالی که کمپلکس منیزیم (II) یک منحنی هم‌دمای نوع-IV را نشان می‌دهد. به‌طور معمول هر دو نوع منحنی هم‌دمای برای مواد مزومتخلخل هستند. کمپلکس منیزیم (II) در مقایسه با قلع (IV) و نیکل (II) کارآمدتر است؛ این کمپلکس در شرایط بهینه، ظرفیت جذب قابل توجهی از متان $71/68 \text{ cm}^3/\text{g}$ را به نمایش می‌گذارد.

یکی از راهکارهای بهبود جذب متان در MOF، افزایش چگالی مکان‌های فلزی کوئوردینه اشباع نشده و در نتیجه تقویت نیروی کولومبی بین CH_4 و MOF است (۴۳). به‌تازگی، نجم^۴ و همکارانش مطالعه‌ای روی کمپلکس‌های فلزی والسارتان^۵ به‌عنوان محیطی برای ذخیره‌سازی، جذب و برگشت پذیری متان انجام داده‌اند (۴۴). به‌این منظور، سه کمپلکس فلزی والسارتان (قلع، نیکل و منیزیم) در دمای بالای ۳۲۳ K و فشار ۵۰ بار مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶-۲). مورفولوژی سطح کمپلکس‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد و ساختارهای متخلخل تشکیل شده از ذرات با شکل‌ها و اندازه‌های متفاوت نمایش داده شد. توزیع کم اندازه-حفره

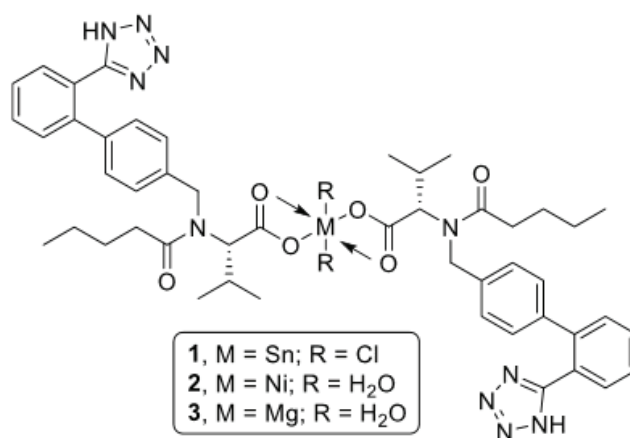
1. Department of Energy

2. Square-Octahedron

3. Brunauer-Emmett-Teller

4. Najim

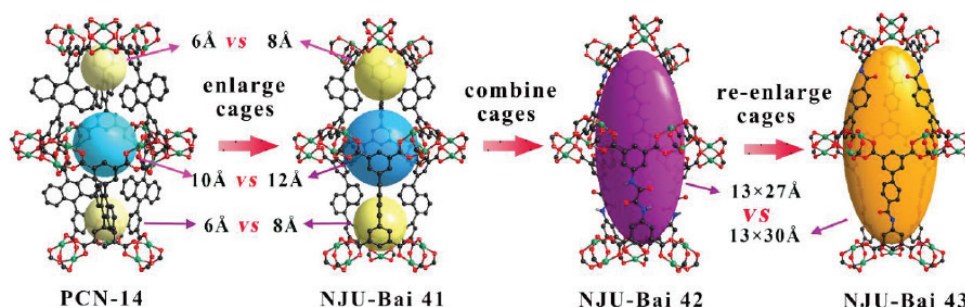
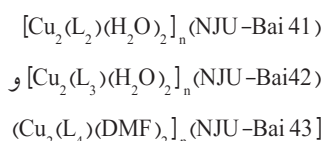
5. Valsartan



شکل ۶-۲. کمپلکس والسارتان بر پایه چارچوب‌های فلز-آلی

(شکل ۷-۲). این چارچوب‌های هم‌خانواده که از لحاظ اندازه حفره، مساحت حفره و مساحت سطح مشابه بودند از نظر ساختاری بهینه شدند و ظرفیت بالایی از جذب CH_4 را ارائه کردند (۴۵). با تغییر لیگاند از نفتالین به آمید و پیریدیل، اندازه حفره‌ها و ویژگی‌های سطحی مواد نیز تغییر یافت. در میان آن‌ها، NJU-Bai 43 با جایگزینی آنتراسن در PCN-14 با نسبت مساوی از اکسامید و پیریدیل، به دست آمد که منجر به افزایش قابل توجه ظرفیت جذب به $198 \text{ cm}^3 (\text{STP}^2)/\text{cm}^3$ در 298 K و 65 بار و تشکیل قفس‌های انتقالی بزرگتر شد (۴۶).

MOF های عامل‌دار شده با آمید (AFMOFs) با داشتن ویژگی‌های ذاتی انعطاف‌پذیری و قطبش‌پذیری در ذخیره‌سازی و جداسازی مؤثر گاز استفاده می‌شوند [۴۵]. به بای^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۹ بررسی‌هایی در مورد اصلاح و عملکرد AFMOF برای افزایش ظرفیت جذب گاز انجام دادند. آن‌ها یک خانواده از MOF های هم‌شکل را براساس PCN-14 تهیه کردند از جمله



شکل ۷-۲. سیر تکاملی از PCN-14 به NJU-Bai 43

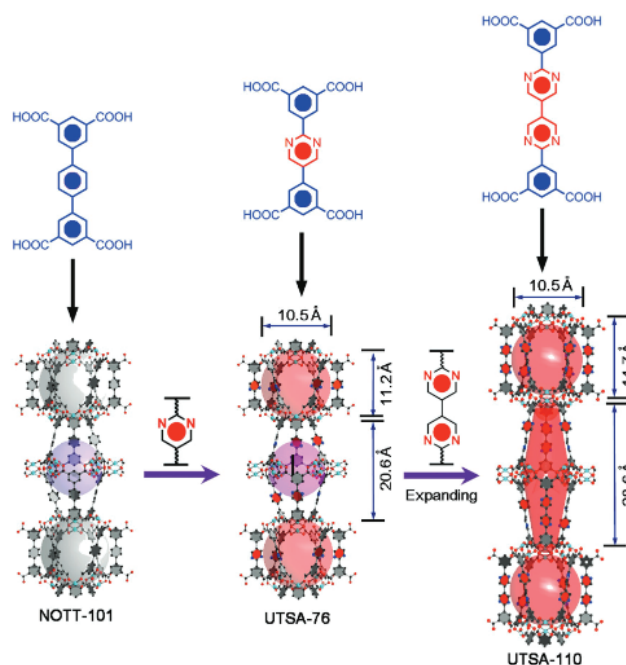
حفره $1/263 \text{ cm}^3/\text{g}$ به ظرفیت جذب متان در فشار کم کمک کرده است. با توجه به افزایش مکان‌های عامل‌دار -N، ظرفیت جذب UTSA-110 برای متان در فشار زیاد از نظر حجمی و وزنی افزایش می‌یابد (۴۷).

ون^۳ و همکارانش نیز با افزودن پیریدیل به لیگاند -UTSA-76 یک NbO جدید براساس چارچوب فلز-آلی UTSA-110 طراحی کردند $([\text{Cu}_2(\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2)]_n)$ (شکل ۸-۲). UTSA-110 (پس از فعال‌سازی) با مساحت سطح $3241 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم

۳-۲. جذب C_2H_2

ساخته شده است. این ترکیب فعال، جذب به نسبت بالایی از هیدروکربن های C_2 را نشان می دهد، در حالی که در شرایط مشابه جذب کمتری از CH_4 دارد. در میان آن ها، ظرفیت جذب C_2H_2 ، $143.6 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ و انتخاب پذیری به نسبت بالایی از C_2H_2/CH_4 (۱۰۷/۷) در دمایی نزدیک به دمای اتاق به دست می آید (۴۸).

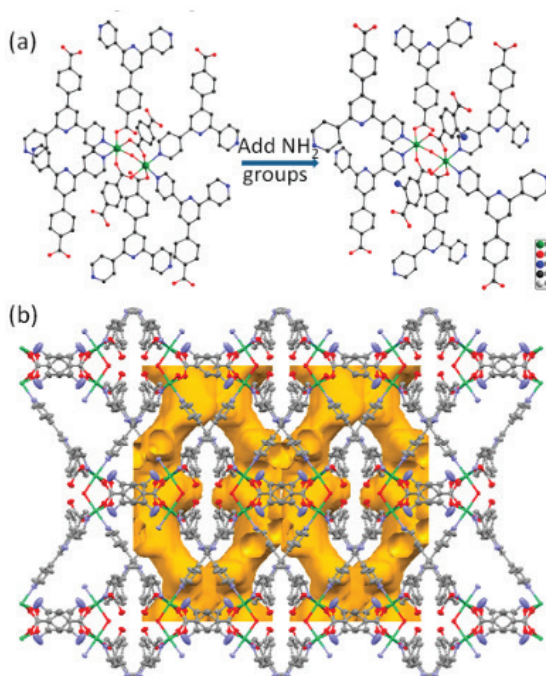
خالص سازی مقرون به صرفه متان از هیدروکربن های C_2 از اهمیت زیادی برای بهبود ویژگی های گاز طبیعی برخوردار است. برخی از مکان های کاربردی، مانند موقعیت های فلزی آزاد، مکان های نیتروژن بازی لوئیس و گروه های فلئوئور، نسبت به مولکول های قطبش پذیرتر میل بالاتری دارند. براین اساس، یک fcuMOF برپایه ی Eu^{3+} با گروه های عاملی آمین با موفقیت



شکل ۸-۲. مقایسه ساختارهای کریستالی UTSA-110 و NOTT-101، UTSA-76

برای جداسازی و خالص سازی ایده آل هستند (۵۰). یک چارچوب فلز-آلی ریزمتخلخل پایدار طراحی شده (JNU-1) که شامل کانال های یک بُعدی الماس مانند با چگالی بالایی از موقعیت های فلزی آزاد است که برای اتصال استیلن روی سطح مرتب شده اند. افزون بر انعطاف پذیری چارچوب و هندسه مناسب حفره ها، JNU-1 رفتار مناسبی در جذب استیلن از خود به نمایش می گذارد. مکان های اتصال ویژه و پیوستگی چارچوب منطبق بر فشار افزایش یافته ی استیلن به کمک مدل سازی مولکولی و مطالعه پراش پرتوی X تأیید می شود. این رفتار منحصر به فرد، میل ترکیبی بالایی نسبت به استیلن در JNU-1 ایجاد می کند (آنتالپی جذب حدود 47.6 kJ/mol ، بارگیری $2/0 \text{ mmol/g}$).

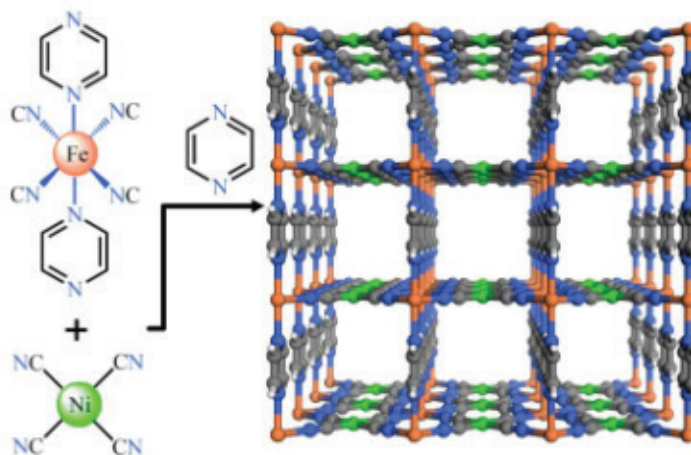
یک چارچوب فلز-آلی با گروه عاملی آمین و پایدار در آب برای جداسازی پیشرفته C_2H_2/CH_4 توسط لی و همکارانش در سال ۲۰۲۰ طراحی شده است (۹NH₂-NbU) (۴۹). با استفاده از یک روش هیدروترمال، این MOF پایدار در آب با ترکیب یک لیگاند سه دندانه صلب و یک لیگاند آمینو-p-کربوکسیل ساخته شده که ظرفیت بالای جذب C_2H_2 و انتخاب پذیری برای C_2H_2/CH_4 را نشان می دهد (شکل ۹-۲). مطالعه ی نظریه عملکردی چگالی تأیید کرد که این افزایش جذب استیلن به طور عمده از پیوند هیدروژنی ضعیف بین یک اتم هیدروژن از C_2H_2 و اتم نیتروژن از گروه آمین به دست می آید. مواد متخلخلی که می توانند برای سازگاری بیشتر با مولکول های ویژه از طریق ساختار حفره ها تنظیم شوند،



شکل ۲-۹. (a) نمایش واحد بی تقارن NbU-9 و (b) ساختار متخلخل سه بُعدی NbU-9-NH₂

میزان جذب مجدد C₂H₂ برابر ۴/۵۴ Mol L⁻¹ است. عملکرد جداسازی C₂H₂ توسط انباشتگی π-π و برهم‌کنش‌های درون مولکولی‌های چندگانه بین دو مولکول C₂H₂ و مکان‌های اتصال FeNi-M'MOF هدایت می‌شود. این ماده می‌تواند به راحتی در دمای اتاق سنتز شود و در محیط آبی پایدار باشد. این M'MOF را می‌توان به عنوان یک ماده امیدوارکننده در جداسازی C₂H₂/CO₂ در نظر گرفت (شکل ۲-۱۰).

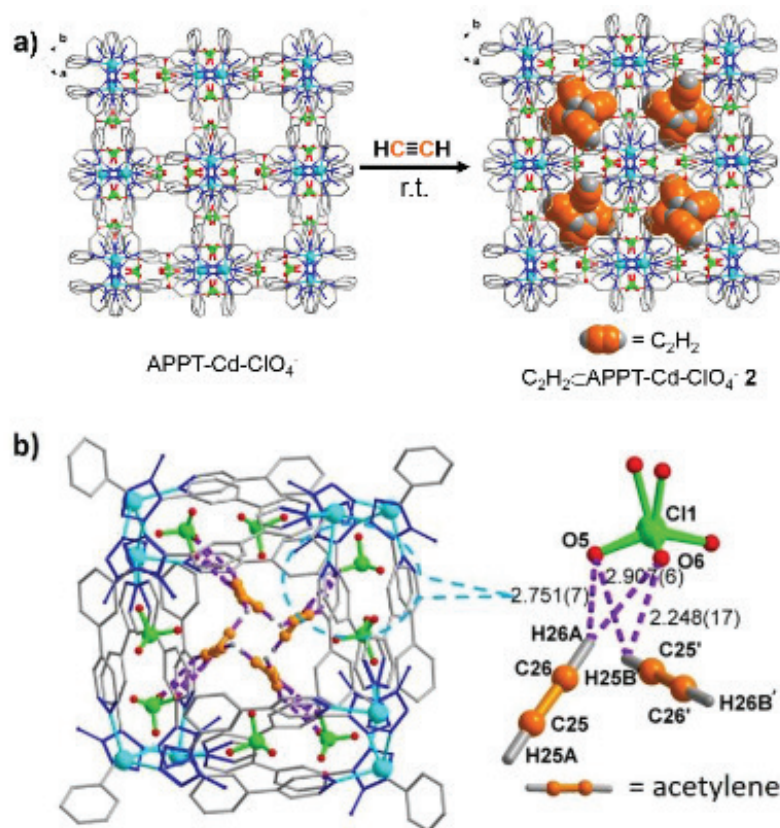
جداسازی C₂H₂/CO₂ به دلیل شباهت آن‌ها در ویژگی‌های فیزیکی و اندازه‌های مولکولی بسیار چالش برانگیز است. یک چارچوب فلز-آلی مختلط (M'MOF) با مکان‌های کاربردی متعدد و کانال‌های یک بُعدی متراکم در حدود ۴/۰ Å برای جداسازی C₂H₂/CO₂ معرفی شده است (۵۱). این MOF نه تنها میزان جذب حجمی قابل توجهی از C₂H₂ (۱۳۳ cm³/cm³) دارد، بلکه انتخاب پذیری عالی C₂H₂/CO₂ در مدت زمان ۲۴ ساعت در شرایط محیط را نشان می‌دهد. در نتیجه، بیشترین



شکل ۲-۱۰. ساختار کریستالی FeNi-M'MOF
[Fe(pyrazine)Ni(CN)₄], (pyz = pyrazine)

افزون بر $C-HX\dots$ ($X = O, F$) در فضای محدود MOF است. این، APPT-Cd می‌تواند به طور مؤثری C_2H_2 را از مخلوط C_2H_2/C_2H_4 در شرایط محیط و حتی در نسبت مولی ۱:۹۹ حذف کند. در نتیجه، APPT-Cd یک ماده با توانایی ذاتی در جذب و جداسازی C_2H_2/C_2H_4 به حساب می‌آید (۵۲).

چارچوب فلز-آلی APPT-Cd برای جذب C_2H_2 در دمای اتاق تهیه می‌شوند (شکل ۱۱-۲). سازوکار جذب C_2H_2 در این MOF ها با $-ClO_4$ و $-BF_4$ کوئوردینه نشده توسط پراش پرتوی X بررسی شد. تمایل بالای APPT-Cd برای جذب C_2H_2 در دمای اتاق ناشی از برهم‌کنش‌های پیوند



شکل ۱۱-۲. (a) جذب C_2H_2 در APPT = 4-amino-3,5-bis(4-pyridyl-3-phenyl)-1,2,4-triazole و (b) سیستم پیوند هیدروژنی (C-HO) به صورت خط چین نشان داده شده است.

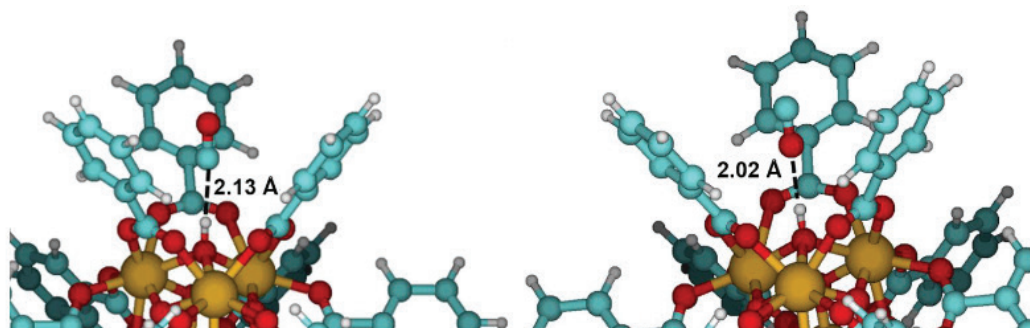
C_2H_2 در 273 K در $296\text{ cm}^3/\text{g}$ و در 296 K در $222/4\text{ cm}^3/\text{g}$ فشار ۱ بار نشان داد. این نتیجه با تعیین گرمای جذب C_2H_2 و برآوردهای GCMC تأیید شده است (۵۴).

۲-۴. جذب CO

MOF ها می‌توانند برای جذب سایر گازها مانند CO و Cl_2 نیز استفاده شوند (۵۵). به عنوان مثال، ظرفیت جذب CO در Fe-74 MOF حدود 6 mmol/g در 298 K است (۵۶). براساس پژوهش‌های انجام شده، MOF ها خانواده مهمی از مواد برای

مواد متخلخل کم‌هزینه و با کارایی بالا برای تسهیل در کاربردهای عملی تفکیک گاز از اهمیت بالایی برخوردار هستند. چارچوب $[Ni_3(HCOO)_6] \cdot DMF$ از یک لیگاند فرمیک اسید ارزان، تجاری و در دسترس برای ساخت موفقیت‌آمیز یک MOF قوی با پایداری شیمیایی بالا، هزینه کم و گزینش‌پذیری عالی در جذب C_2H_2 طراحی شده است (۵۳). با هدف بهبود قابلیت ذخیره‌سازی استیلن در MOF ها، NJU-Bai ۱۷ چارچوب مشابه جدیدی از MOF-505 با یک گروه عاملی آمید که به تقریب جذب بالای

شد. دو پیکربندی اتصال منحصر به فرد بین CO و گروه‌های $\mu_3\text{-OH}$ بر اساس ارتعاش‌های کششی متفاوت CO_{ads} هنگام برهم کنش از طریق اتم C و O- در مولکول مشخص شد. طیف‌سنجی مادون قرمز با دمای متغیراً (VTIR) برای دستیابی به انرژی جذب CO (-17kJ/mol) و تغییر ایزومری از پیکربندی کربونیل به ایزوکربونیل (4kJ/mol) استفاده گردید. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که برهم‌کنش‌های هیدروکسیل-CO، با این‌که ماهیت ضعیفی دارند، سهم چشم‌گیری در جذب CO در محیط حفره‌های UiO-66 بازی می‌کنند (شکل ۱۲-۲).



شکل ۱۲-۲. نمایش اتصال گروه‌های $\mu_3\text{-OH}$ و CO از طریق کربن و اکسیژن انتهایی اتم‌های H, O, Zr و C به ترتیب با رنگ‌های طلایی، قرمز، سفید و آبی نشان داده شده‌اند.

با هدف توسعه جاذب‌های کارآمدتر، نانوترکیب جدیدی از زئولیت 5A و MOF-74 با ساختار پوسته-هسته ساخته شد. اندازه‌گیری جذب تعادلی، نشان داد که زئولیت MOF-74@5A با نسبت وزنی ۵:۹۵، به دلیل افزایش مساحت سطح و حجم حفره، افزایش ۳۰-۲۰ درصد در جذب CO ، CH_4 و CO_2 نسبت به MOF خالص نشان می‌دهد. همچنین، عملکرد جذب این جاذب در فرآیند خالص‌سازی H_2 بررسی شد. به این منظور از منحنی‌های هم‌دمای جذب در فشار بالا (تا حدود ۲۰ بار) برای تخمین انتخاب‌پذیری برای CO_2/H_2 ، CO/H_2 ، CH_4/H_2 و N_2/H_2 استفاده گردید. در فشار ۲۰ بار و دمای اتاق، ظرفیت تعادلی کامپوزیت $13/8\text{mmol/g}$ ، $8/0$ ، $7/7$ و $6/7$ به ترتیب برای CO ، CO_2 ، CH_4 و H_2 به دست آمد که بالاتر از جاذب‌های نخستین بود. افزون‌براین، نتایج موفقیت‌آمیز چند جزء نشان داد که انتخاب‌پذیری برای

جذب گازهای سمی هستند. به طور مثال، چارچوب فلز-آلی UiO-66، با داشتن مکان‌های اسیدی لوئیس و اسیدی برونستد^۱ نقشی اساسی در جذب، جداسازی و فرآیندهای احتمالی کنش‌یاری شامل مولکول‌های کوچک گازی دارد (۵۷). به این ترتیب، پژوهش در مورد جذب و جداسازی CO در UiO-66 درک وسیعی از جذب مولکول‌های گازی کوچک را در یک MOF بسیار متخلخل، تنظیم شده و پایدار از نظر زیست محیطی فراهم می‌کند. طیف‌سنجی زیر قرمز به همراه مطالعه نظریه عملکردی چگالی، برای توصیف انرژی اتصال بین گروه‌های هیدروکسیل پل‌ساز در گره‌های MOF و ماده جذب شده CO استفاده

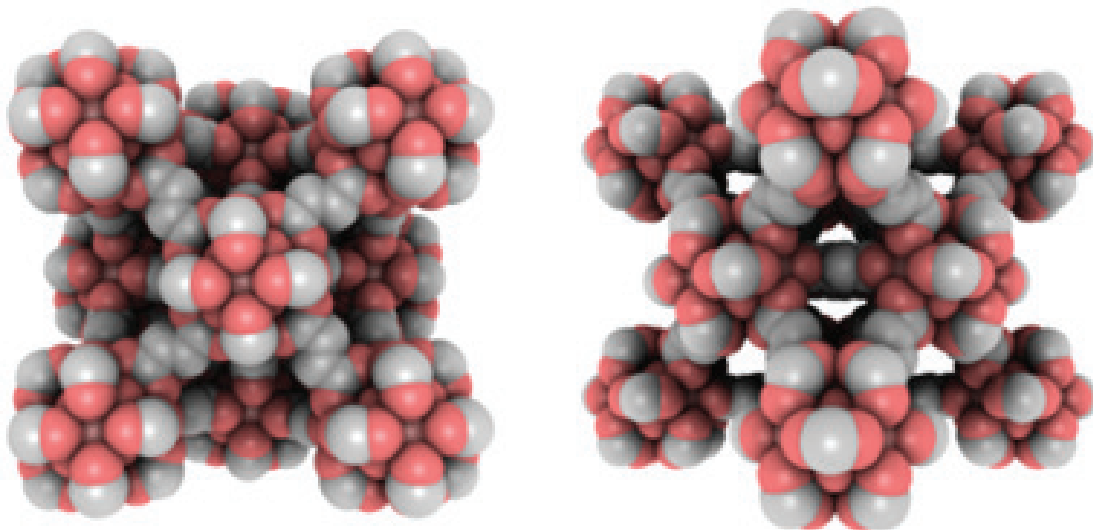
در جاذب کامپوزیت به میزان قابل توجهی نسبت به دو جاذب ابتدایی MOF-74 و زئولیت 5A بالاتر است (۵۸).
جداسازی و بازیابی مونوکسید کربن از مخلوط گاز کوره‌های بخار^۲ (BFG) یک موضوع مهم است، زیرا CO یک ماده اساسی در صنعت پتروشیمی محسوب می‌شود [۵۹]. برای مثال، یک نمونه MIL100(Fe) با مس (I) اشباع شده و با بارگیری‌های متفاوت مس $\text{Cu}(x)\text{@MIL100(Fe)}$ به روشی آسان و بدون نیاز به دمای بالا سنتز شده است. نتایج نشان می‌دهد که $\text{Cu}(0.5)\text{@MIL100(Fe)}$ با انتخاب‌پذیری بالای CO/CO_2 ($15/4$) و کارایی زیاد (0.38mmol/g)، یک جاذب کارآمد برای بازیابی CO از BFG است. این چارچوب، پایداری مناسبی در شرایط محیط از خود نشان می‌دهد.

با هدف توسعه جاذب‌های کارآمدتر، نانوترکیب جدیدی از زئولیت 5A و MOF-74 با ساختار پوسته-هسته ساخته شد. اندازه‌گیری جذب تعادلی، نشان داد که زئولیت MOF-74@5A با نسبت وزنی ۵:۹۵، به دلیل افزایش مساحت سطح و حجم حفره، افزایش ۳۰-۲۰ درصد در جذب CO ، CH_4 و CO_2 نسبت به MOF خالص نشان می‌دهد. همچنین، عملکرد جذب این جاذب در فرآیند خالص‌سازی H_2 بررسی شد. به این منظور از منحنی‌های هم‌دمای جذب در فشار بالا (تا حدود ۲۰ بار) برای تخمین انتخاب‌پذیری برای CO_2/H_2 ، CO/H_2 ، CH_4/H_2 و N_2/H_2 استفاده گردید. در فشار ۲۰ بار و دمای اتاق، ظرفیت تعادلی کامپوزیت $13/8\text{mmol/g}$ ، $8/0$ ، $7/7$ و $6/7$ به ترتیب برای CO ، CO_2 ، CH_4 و H_2 به دست آمد که بالاتر از جاذب‌های نخستین بود. افزون‌براین، نتایج موفقیت‌آمیز چند جزء نشان داد که انتخاب‌پذیری برای

۲-۵. جذب سایر هیدروکربن‌ها

به تازگی نقش نقص‌های ساختاری در جذب و جداسازی هیدروکربن‌های C_3 در Zr-Fumarate-MOF (MOF-801) (شکل ۱۲-۲) مورد بررسی قرار گرفته است (۶۰). جداسازی مؤثر مخلوط پروپیلن/پروپان یکی از مهم‌ترین فرآیندها در صنعت پتروشیمی است. این جداسازی به دلیل شباهت‌های گسترده فیزیکی و شیمیایی بین هردو گاز، مانند نقطه جوش، وزن مولکولی و... چالش برانگیز است. تلاش برای استفاده بیش‌تر از فرآیندهای کم‌مصرف انرژی، مانند جذب و/یا جداسازی غشایی، چندین چارچوب فلز-آلی ریزمتخلخل را به عنوان موادی امیدوارکننده معرفی کرده است.

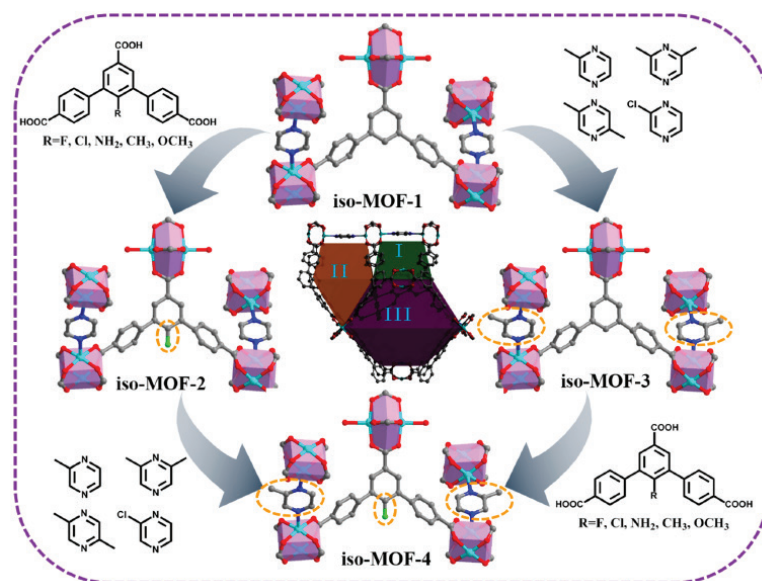
یک بررسی عددی و تجربی در مورد جذب پروپان و پروپیلن در Zr-fumarate-MOF که MOF-801 نیز نامیده می‌شود، انجام شده است. وجود نقص در ساختار می‌تواند از طریق حذف اثرهای غربال‌گری و تغییر جهت انتخاب‌پذیری به سمت پروپان، ویژگی‌های جذبی و عملکرد جداسازی این MOF را به طور کامل تغییر دهد و هم‌چنین ظرفیت و سرعت انتشار هیدروکربن‌های C_3 را بالا ببرد. ترجیح دماپویایی پروپان نسبت به پروپیلن از طریق آزمون‌های عبور از ستون تأیید می‌شود که نشان‌دهنده کاربرد ذاتی MOF-801 در این جدایی چالش برانگیز است.



شکل ۱۲-۲. ساختار Zr-fumarate-MOF

با iso-MOF-1 (بدون گروه عاملی)، iso-MOF-2 (با گروه عاملی فلئوئور) و iso-MOF-3 (با گروه عاملی متیل)، توانایی ذخیره‌سازی گاز و جداسازی بسیار کارآمد C_3H_6/C_2H_4 را نشان می‌دهد (شکل ۱۳-۲). پراش پرتوی X، روی بلورهای iso-MOF-4 با C_3H_6 جذب شده، به طور دقیق موقعیت جذب و آرایش مولکول‌های C_3H_6 را در چارچوب مشخص می‌کند. هم‌چنین، iso-MOF-4 توانایی تفکیک کارآمدی روی C_3H_6/CH_4 و C_2H_6/CH_4 دارد که این نشان‌دهنده کارایی امیدوارکننده آن در ذخیره‌سازی/جداسازی هیدروکربن‌های سبک در صنعت است.

اتیلن (C_2H_4) و پروپیلن (C_3H_6) از منابع مهم انرژی و مواد اولیه در صنایع شیمیایی هستند، لذا ذخیره و جداسازی C_2H_4 و C_3H_6 برای استفاده عملی از آن‌ها، امری ضروری است. چارچوب‌های فلز-آلی با ساختارهای متخلخل و قابل تنظیم، نامزدهای امیدوارکننده در جداسازی C_3H_6/C_2H_4 هستند. یک MOF برپایه مس توسط H_3TTCA و لیگاندهای پیرازین طراحی شده است (۶۱). با افزودن گروه‌های عاملی متفاوت روی لیگاندهای به‌کاررفته در ساختمان یک MOF، محیط حفره‌های آن‌ها تنظیم شده و در نتیجه ظرفیت ذخیره‌سازی C_3H_6 و راندمان جداسازی C_3H_6/C_2H_4 بهبود می‌یابد. به طور مثال، iso-MOF-4 با گروه عاملی فلئوئور و متیل در مقایسه



شکل ۱۳-۲. ساختارهای iso-MOF-1، iso-MOF-2، iso-MOF-3 و iso-MOF-4

انتخابی C_2H_2/CH_4 از $1,2,3\text{-triazole@UiO-67}$ می‌تواند به ۷۰ درصد برسد که بسیار بالاتر از میزان جذب در UiO-67 خالص (حدود ۳) است. جذب در چارچوب‌های فلز-آلی با مکان‌های غیراشباع کوئوردینه‌کننده (CU's) یک گزینه مقرون به صرفه برای فرآیندهای جداسازی الفین/پارافین ارائه می‌دهد (۶۴). از روش‌های شبیه‌سازی مولکولی می‌توان برای توصیف جذب در CU بهره برد. این کار به صورت محاسباتی با جداسازی الفین/پارافین و با استفاده از جاذب Cu-BTC انجام شد. برای این منظور، فراسنج‌هایی از میدان نیرو برای مشتق‌های ایزوبوتان و ایزوبوتن پیشنهاد شد. سپس قدرت جذب آلکان/آلکن در زنجیره‌هایی با ۲-۵ اتم کربن پیش‌بینی گردید. براساس نتایج به دست آمده Cu-BTC گزینه‌ای مناسب برای جداسازی و به ویژه در مخلوط ایزوبوتان/ایزوبوتن (iC_4) معرفی شد.

۳. نتیجه‌گیری و چشم‌انداز

در این مقاله، در مورد پیشرفت‌های اخیر روی چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) که در زمینه‌های حفظ محیط زیست، تولید و ذخیره انرژی سبز استفاده می‌شود، بحث شد. MOF‌ها ظرفیت‌های عظیمی را به عنوان مواد سبز، از تولید تا کاربرد، برای پاسخ‌گویی به چالش‌های مربوط به محیط زیست

جداسازی هیدروکربن‌های C_2/C_1 فرآیندهایی قابل توجه اما چالش برانگیز در صنعت پتروشیمی است. MOF‌ها به دلیل برهم‌کنش‌های متوسط با مولکول‌های گاز، به عنوان مواد متخلخل کم‌مصرف برای جداسازی گاز در نظر گرفته شده‌اند (۶۲). ترکیب هتروسیکل‌ها می‌تواند به تنظیم ویژگی‌های جداسازی C_2/C_1 از MOF‌ها کمک کند. یک مجموعه بزرگ از هتروسیکل‌ها برای بهبود جذب و جداسازی C_2/C_1 از طریق مقایسه انرژی اتصال آن‌ها بررسی شد (۶۳). افزون بر این به منظور درک بیشتر سازوکارهای متقابل بین هتروسیکل‌ها و مولکول‌های C_2/C_1 از تئوری آشفتگی سازگار با تقارن (SAPT) برای بررسی جزئیات انرژی برهم‌کنش استفاده شد. در نهایت با پیوستن هتروسیکل‌های منتخب به UiO-67، تأثیر آن‌ها بر عملکرد جذب و جداسازی C_2/C_1 با استفاده از روش GCMC ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که ۱، ۲، ۳-تری‌آزول بهترین هتروسیکل برای بهبود جذب C_2H_2 و C_2H_6 در UiO-67 است و ۱، ۲، ۳-تری‌آزول و ایمیدازول مناسب‌ترین هتروسیکل‌ها برای تسهیل جذب CH_4 و C_2H_6 در UiO-67 هستند. از نظر جداسازی C_2/C_1 در UiO-67، ۱، ۲، ۳-تری‌آزول، پیپرول و ایمیدازول به عنوان مناسب‌ترین هتروسیکل‌ها برای بهبود جذب انتخابی جذب C_2H_6/CH_4 ، C_2H_4/CH_4 ، C_2H_2/CH_4 توصیه می‌شوند.

ذخیره و جداسازی ترکیب‌های حاوی کربن مورد بررسی قرار گرفته است. هزینه بالای ساخت MOF نسبت به مواد متخلخل معمولی مانند ژئولیت و کربن فعال باید مورد توجه قرار گیرد. بنابراین، باید بررسی بیشتری در زمینه امکان‌پذیری عملیاتی، سازگاری و هم‌چنین هرگونه چالش ناشی از افزایش/کاهش هزینه‌های تولید و بهبود ویژگی‌های مربوط به پایداری انجام شود. درحالی‌که پیشرفت‌های چشم‌گیری در زمینه سنتز کاربردهای MOF حاصل شده است، هنوز هم چالش‌های زیادی برای رفع محدودیت‌های این چارچوب‌ها وجود دارد. به‌طور خلاصه، استفاده از MOF‌ها در زمینه کاربردهای سازگار با محیط زیست هنوز ناپخته است و کوشش بیشتری را در جهت بهبود ویژگی‌های ساختاری آن‌ها و بهینه‌سازی مسیر واکنش به سمت مسیری ساده‌تر و کارآمدتر می‌طلبد. چالش‌های آینده به سمت گسترش کاربرد این چارچوب‌ها و به‌طور مثال در زمینه ذخیره انرژی پیش خواهد رفت.

به‌نمایش گذاشته‌اند. مکان‌های فعال فراوان موجود در ساختمان MOFs، برای استفاده در تجزیه‌های کمی-کیفی معرفی کرده است. ساختار MOF با توپولوژی‌های متفاوت و تخلخل قابل تنظیم می‌تواند به‌گونه‌ای سفارشی ساخته شود و برای یک کاربرد ویژه که منجر به حذف و یا تشکیل فرآورده می‌شود مورد استفاده قرار گیرد. بیشتر MOF‌های گزارش شده، مواد ریزمتخلخل (با اندازه حفره بزرگ‌تر از ۲ نانومتر) هستند که مانع انتشار درشت‌مولکول‌ها می‌شوند و قابلیت دسترسی مولکول‌های بزرگ را به سمت مکان‌های فعال در فضای داخلی MOF محدود می‌کنند. بنابراین، بسیار مطلوب است که برای بهبود سرعت انتشار و کاهش انتقال جرم مولکول‌های واکنش دهنده/فرآورده، اندازه حفره‌های کوچک را در حد مواد مزومتخلخل (با اندازه حفره ۲ تا ۵۰ نانومتر) یا حتی حفره‌های بزرگ (با اندازه بیشتر از ۵۰ نانومتر) گسترش داد. پیوندهای اصلی MOF‌های معرفی شده و کاربردهای آن‌ها در زمینه

فهرست منابع

1. Awual, M.R., et al., *Novel composite material for selective copper (II) detection and removal from aqueous media*. Journal of Molecular Liquids, 2019. 283: p. 772-780.
2. Liras, M., M. Barawi, and A. Víctor, *Hybrid materials based on conjugated polymers and inorganic semiconductors as photocatalysts: from environmental to energy applications*. Chemical Society Reviews, 2019. 48(22): p. 5454-5487.
3. Obama, B., *The irreversible momentum of clean energy*. Science, 2017. 355(6321): p. 126-129.
4. Pandey, A., et al., *Novel approaches and recent developments on potential applications of phase change materials in solar energy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. 82: p. 281-323.
5. Zhao, P. and M. Zhang, *The impact of urbanisation on energy consumption: A 30-year review in China*. Urban climate, 2018. 24: p. 940-953.
6. Yang, X., et al., *Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review*. Chemical Engineering Journal, 2019. 366: p. 608-621.
7. Li, J., et al., *The research trends of metal-organic frameworks in environmental science: a review based on bibliometric analysis*. Environmental Science and Pollution Research, 2020: p. 1-20.
8. Awual, M.R., *Novel nanocomposite materials for efficient and selective mercury ions capturing from wastewater*. Chemical Engineering Journal, 2017. 307: p. 456-465.
9. Dhaka, S., et al., *Metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments*. Coordination Chemistry Reviews, 2019. 380: p. 330-352.
10. Duan, C., et al., *Recent advancements in metal-organic frameworks for green applications*. Green Energy & Environment, 2020.
11. Liu, X.-M., L.-H. Xie, and Y. Wu, *Recent Advances in the Shaping of Metal-Organic Frameworks*. Inorganic Chemistry Frontiers, 2020.
12. Duan, W., et al., *State of Art and Prospects of Biomolecules-Incorporation in Functional Metal-Organic Frameworks*, in *Metal-Organic Framework*. 2020, Springer. p. 57-87.
13. Kalaj, M. and S.M. Cohen, *Postsynthetic Modification: An Enabling Technology for the Advancement of Metal-Organic Frameworks*. ACS central science, 2020. 6(7): p. 1046-1057.
14. Li, H., et al., *Co nanoparticles encapsulated in N-doped carbon nanofibers as bifunctional catalysts for rechargeable Zn-air battery*. Applied Surface Science, 2019. 478: p. 560-566.

15. Liu, L., et al., *The applications of metal–organic frameworks in electrochemical sensors*. ChemElectroChem, 2018. 5(1): p. 6–19.
16. Chen, Y.-Z., et al., *Metal–organic framework-derived porous materials for catalysis*. Coordination Chemistry Reviews, 2018. 362: p. 1–23.
17. Zhao, X., et al., *Metal–Organic Framework-Derived ZnO/ZnS Heteronanostructures for Efficient Visible–Light–Driven Photocatalytic Hydrogen Production*. Advanced Science, 2018. 5(4): p. 1700590.
18. Niu, S., et al., *A Polymetallic Metal–Organic Framework–Derived Strategy toward Synergistically Multidoped Metal Oxide Electrodes with Ultralong Cycle Life and High Volumetric Capacity*. Advanced Functional Materials, 2017. 27(5): p. 1605332.
19. Dang, S., Q.-L. Zhu, and Q. Xu, *Nanomaterials derived from metal–organic frameworks*. Nature Reviews Materials, 2017. 3(1): p. 1–14.
20. Ding, M., et al., *Carbon capture and conversion using metal–organic frameworks and MOF-based materials*. Chemical Society Reviews, 2019. 48(10): p. 2783–2828.
21. Sadiq, M.M., et al., *Engineered Porous Nanocomposites That Deliver Remarkably Low Carbon Capture Energy Costs*. Cell Reports Physical Science, 2020. 1(6): p. 100070.
22. Ma, H.-Y., et al., *Two microporous CoII-MOFs with dual active sites for highly selective adsorption of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂*. Dalton Transactions, 2019. 48(36): p. 13541–13545.
23. Li, Y., et al., *The design of a novel and resistant Zn (PZDC)(ATZ) MOF catalyst for the chemical fixation of CO₂ under solvent-free conditions*. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019. 6(1): p. 317–325.
24. Duan, C., et al., *Engineering new defects in MIL-100 (Fe) via a mixed-ligand approach to effect enhanced volatile organic compound adsorption capacity*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019. 59(2): p. 774–782.
25. Liu, L., et al., *High-Throughput Computational Screening of Cu-MOFs with Open Metal Site for Efficient C₂H₂/C₂H₄ Separation*. Green Energy & Environment, 2020.
26. Cai, Z., et al., *Microporous MOF with open metal sites for CO₂ fixation and protective effect on osteoarthritis by regulating the activation of PI3K/AKT pathway*. Journal of Solid State Chemistry, 2020. 283: p. 121169.
27. Dai, J., et al., *Supramolecular Metal–Organic Framework for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Separation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020. 59(16): p. 7866–7874.
28. Chen, C., et al., *Stable amide-functionalized metal–organic framework with highly selective CO₂ adsorption*. Inorganic chemistry, 2019. 58(4): p. 2729–2735.
29. Bao, Z., et al., *Adsorption of CO₂ and CH₄ on a magnesium-based metal organic framework*. Journal of colloid and interface science, 2011. 353(2): p. 549–556.
30. Montoro, C., et al., *Functionalisation of MOF open metal sites with pendant amines for CO₂ capture*. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(20): p. 10155–10158.
31. Valekar, A.H., et al., *Novel amine-functionalized iron trimesates with enhanced peroxidase-like activity and their applications for the fluorescent assay of choline and acetylcholine*. Biosensors and Bioelectronics, 2018. 100: p. 161–168.
32. Li, X., et al., *Synthesis of amino-functionalized MIL-101 (Cr) with large surface area*. Materials Letters, 2017. 197: p. 192–195.
33. Kayal, S. and A. Chakraborty, *Activated carbon (type Maxsorb-III) and MIL-101 (Cr) metal organic framework based composite adsorbent for higher CH₄ storage and CO₂ capture*. Chemical Engineering Journal, 2018. 334: p. 780–788.
34. Hu, J., et al., *High CO₂ adsorption capacities in UiO type MOFs comprising heterocyclic ligand*. Microporous and Mesoporous Materials, 2018. 256: p. 25–31.
35. Lin, Y., C. Kong, and L. Chen, *Amine-functionalized metal–organic frameworks: structure, synthesis and applications*. RSC advances, 2016. 6(39): p. 32598–32614.
36. Lin, Y., et al., *Metal–organic frameworks for carbon dioxide capture and methane storage*. Advanced Energy Materials, 2017. 7(4): p. 1601296.
37. Cadiau, A., et al., *Hydrolytically stable fluorinated metal-organic frameworks for energy-efficient dehydration*. Science, 2017. 356(6339): p. 731–735.
38. Benoit, V., et al., *A promising metal–organic framework (MOF), MIL-96 (Al), for CO₂ separation under humid conditions*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. 6(5): p. 2081–2090.
39. Qian, X., et al., *Imparting surface hydrophobicity to metal–organic frameworks using a facile solution-immersion process to enhance water stability for CO₂ capture*. Nanoscale, 2017. 9(5): p. 2003–2008.
40. Ajoyan, Z., P. Marino, and A.J. Howarth, *Green applications of metal–organic frameworks*. CrystEngComm, 2018.

- 20(39):p. 5899–5912.
41. Spanopoulos, I., et al., *Reticular synthesis of HKUST-like tbo-MOFs with enhanced CH₄ storage*. Journal of the American Chemical Society, 2016. 138(5):p. 1568–1574.
42. Verma, G., et al., *A robust soc-MOF platform exhibiting high gravimetric uptake and volumetric deliverable capacity for on-board methane storage*. NANO RESEARCH, 2020.
43. Kökçam–Demir, Ü., et al., *Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal–organic frameworks: design and applications*. Chemical Society Reviews, 2020. 49(9):p. 2751–2798.
44. Najim, L.H., et al., *Valsartan metal complexes as capture and reversible storage media for methane*. Applied Petrochemical Research, 2020. 10(2):p. 77–82.
45. Huang, K., L.L. Guo, and D.F. Wu, *Synthesis of metal salen@ MOFs and their catalytic performance for styrene oxidation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019. 58(12):p. 4744–4754.
46. Zhang, M., et al., *Fine Tuning of MOF–505 Analogues To Reduce Low–Pressure Methane Uptake and Enhance Methane Working Capacity*. Angewandte Chemie, 2017. 129(38):p. 11584–11588.
47. Li, H., et al., *Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: Status and challenges*. EnergyChem, 2019. 1(1):p. 100006.
48. Jiang, K., et al., *A water-stable fcu-MOF material with exposed amino groups for the multi-functional separation of small molecules*. Science China Materials, 2019. 62(9):p. 1315–1322.
49. Li, Q., et al., *Amino-functionalized water-stable metal–organic framework for enhanced C₂H₂/CH₄ separation performance*. Inorganic Chemistry, 2020. 59(5):p. 2631–2635.
50. Zeng, H., et al., *Induced fit of C₂H₂ in a flexible MOF through cooperative action of open metal sites*. Angewandte Chemie International Edition, 2019. 58(25):p. 8515–8519.
51. Gao, J., et al., *Mixed metal–organic framework with multiple binding sites for efficient C₂H₂/CO₂ separation*. Angewandte Chemie International Edition, 2020. 59(11):p. 4396–4400.
52. Jin, G.-X., et al., *APPT–Cd MOF: acetylene adsorption mechanism and its highly efficient acetylene/ethylene separation at room temperature*. Chemistry of Materials, 2018. 30(21):p. 7433–7437.
53. Zhang, L., et al., *Low-cost and high-performance microporous metal–organic framework for separation of acetylene from Carbon dioxide*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. 7(1):p. 1667–1672.
54. Zhang, M., et al., *Finely tuning MOFs towards high performance in C₂H₂ storage: synthesis and properties of a new MOF–505 analogue with an inserted amide functional group*. Chemical Communications, 2016. 52(45):p. 7241–7244.
55. Bobbitt, N.S., et al., *Metal–organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents*. Chemical Society Reviews, 2017. 46(11):p. 3357–3385.
56. Evans, A., R. Luebke, and C. Petit, *The use of metal–organic frameworks for CO purification*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. 6(23):p. 10570–10594.
57. Driscoll, D.M., et al., *Geometry and energetics of CO adsorption on hydroxylated UiO-66*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019. 21(9):p. 5078–5085.
58. Al–Naddaf, Q., A.A. Rownaghi, and F. Rezaei, *Multicomponent adsorptive separation of CO₂, CO, CH₄, N₂, and H₂ over core-shell zeolite-5A@ MOF-74 composite adsorbents*. Chemical Engineering Journal, 2020. 384:p. 123251.
59. Yoon, T.-U., et al., *Cu-impregnated metal-organic frameworks for separation and recovery of CO from blast furnace gas*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020.
60. Iacomini, P., et al., *Role of structural defects in the adsorption and separation of C₃ hydrocarbons in Zr-fumarate-MOF (MOF-801)*. Chemistry of Materials, 2019. 31(20):p. 8413–8423.
61. Fan, W., et al., *Fine-tuning the pore environment of the microporous Cu-MOF for high propylene storage and efficient separation of light hydrocarbons*. ACS central science, 2019. 5(7):p. 1261–1268.
62. Lin, R.-G., et al., *Separation of C₂/C₁ hydrocarbons through a gate-opening effect in a microporous metal–organic framework*. CrystEngComm, 2017. 19(45):p. 6896–6901.
63. Gu, C., et al., *Computational screening of heterocycle decorations in metal-organic frameworks for efficient C₂/C₁ adsorption and separation*. Fuel, 2020. 279:p. 118431.
64. Luna–Triguero, A., et al., *Olefin/paraffin separation in open metal site Cu-BTC metal–organic framework*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. 121(5):p. 3126–3132.