

## مروری بر انواع نانوساختارهای چارچوب آلی-فلزی (MOF) خوراکی به عنوان جاذب زیست‌سازگار و موثر مواد رنگزا

مریم حیدری<sup>۱</sup>، مهرانز قراگزلو<sup>۲\*</sup>، مهدی قهاری<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

۲- دانشیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۷/۰۸ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۸/۱۰/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۰/۲۱ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۸/۱۲/۷

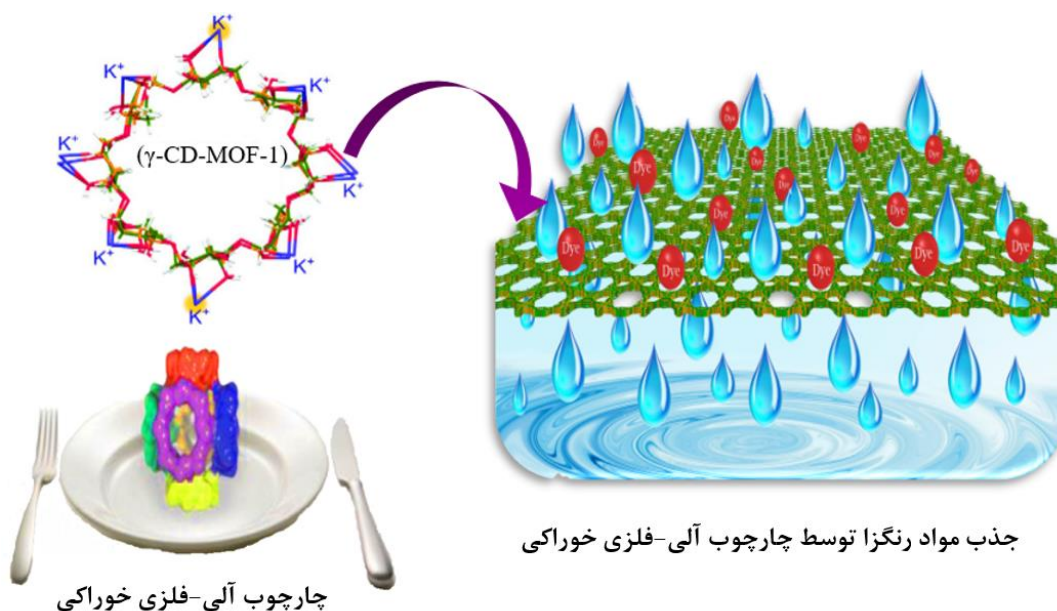
### چکیده

چارچوب‌های آلی-فلزی ترکیبات پلیمری کنوردیناسیونی هستند که از فلز به عنوان گره و لیگندهای آلی به عنوان ارتباط‌دهنده تشکیل شده‌اند. این ترکیبات بلوری و متخلخل بوده و اندازه و شکل حفرات آنها را می‌توان مهندسی کرد. این ویژگی‌ها به همراه نسبت سطح به حجم بسیار بالا (در مواردی تا  $14600 \text{ m}^2/\text{g}$ ) که این رقم نظری بوده و در حالت تجربی تفاوت دارد) آنها را برای کاربردهای مختلفی از جمله به عنوان کاتالیزور ناهمگن، جاذب، عامل جداسازی و ذخیره سازی گازها، حسگر، پیل سوختی، سل‌های خورشیدی و حذف آلاینده‌های زیست محیطی مفید ساخته است. چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی دسته‌ای از چارچوب‌های آلی-فلزی هستند که لیگاند و فلز مرکزی زیست‌سازگار با بدن را دارا هستند. چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی به روش‌های گوناگون سنتز شده و مورد بررسی قرار می‌گیرند. چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی به عنوان جاذب زیست‌سازگار و موثر برای انواع مواد رنگزا و حتی داروها، دارای انواع مختلفی هستند که بر اساس نوع لیگاند و فلز مرکزی دسته‌بندی می‌شوند. علاوه بر این، چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی به دلیل داشتن تخلخل‌های بسیار زیاد قادرند مواد رنگزا را در خود جذب و نگهداری کرده و باعث پاک‌سازی محیط‌زیست از آلاینده‌ها شوند. در این مقاله انواع لیگاندها و مراکز فلزی مورد استفاده در ساخت چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی مورد بررسی قرار گرفته و دسته‌بندی شده‌اند.

### واژه‌های کلیدی

چارچوب آلی-فلزی خوراکی، نانوساختارها، زیست‌سازگار، جاذب مواد رنگزا.

### چکیده تصویری





## An Overview of the Types of Edible Metal Organic Framework (MOF) Nanostructures as Biocompatible and Efficient Dye Adsorbent

Maryam Heydari, Mehrnaz Gharagozlou\*, Mehdi Ghahari

Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Colour Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

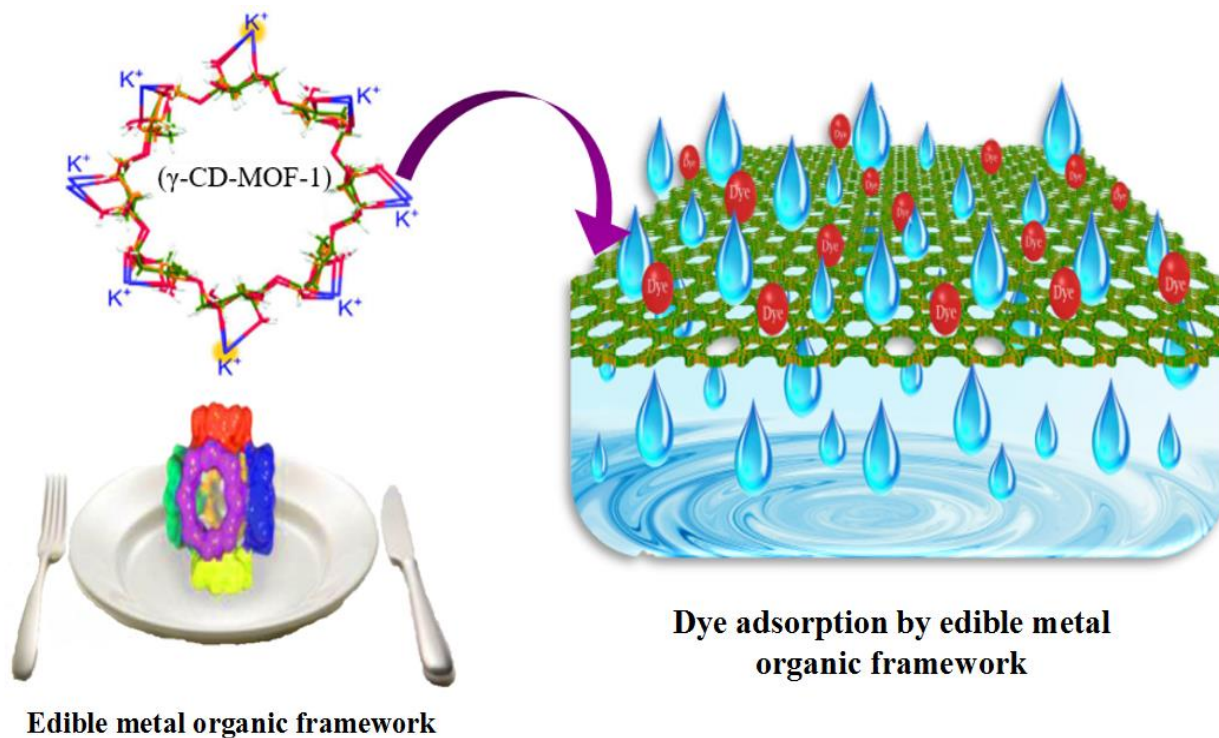
### Abstract

Metal-organic frameworks are coordination polymer compounds which composed of metal as a node and organic ligands as a linker. These compounds are crystalline and porous and the size and shape of their cavities can be engineered. These features, along with a very high surface-to-volume ratio (in cases up to  $\text{m}^2/\text{g}$  of 14600) make them suitable for various applications such as heterogeneous catalysts, adsorbents, gas separation and storage agents, sensors, fuel cells, solar cells and environmental pollutant removal. Edible metal-organic frameworks are a group of metal-organic frameworks that have a bio-compatible ligand and central metal. Edible metal-organic frameworks have been synthesized in various ways. Edible metal-organic frameworks as biocompatible and effective adsorbent of dyes and drugs are available in different types depending on the type of ligands and central metals are categorized. Edible metal-organic frameworks absorb and retain dyes in the pores due to their high porosity, thus purifying the toxic environment from contaminants. Here, types of metal centers and ligands used in the manufacture of edible metal-organic frameworks have been studied and categorized.

### Keywords

Edible metal organic framework, Nanostructures, Eco-friendly, Dye adsorbent.

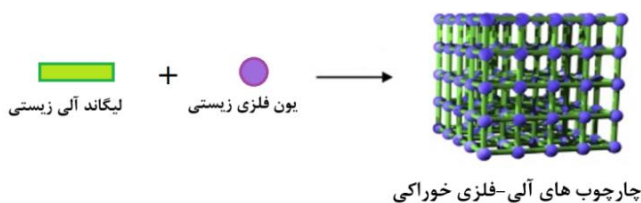
### Graphical abstract



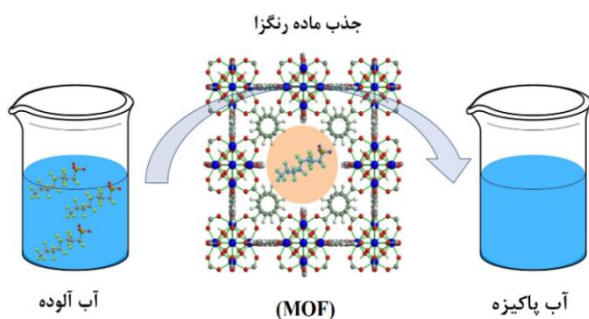
## ۱- مقدمه

عنوان جاذب مواد رنگزا پیدا کرده‌اند [۸]. تحقیقات بسیاری بر روی کاربردهای چارچوب آلی-فلزی خوراکی در نگهداری و جذب گازهای مختلف نظیر دی اکسید کربن، متان، هیدروژن و غیره، جداسازی مواد رنگزا و آلاینده‌های زیست‌محیطی و کاتالیزور ناهمگن انجام شده است [۶].

امروزه از میان هزاران گونه مختلف MOF بیش از ۶۰ نوع MOF برای جذب مواد رنگزا از آب شناخته شده است [۹]. ارتباط بین قطر حفرات، حجم حفرات و سطح آزاد جاذبها با میزان ظرفیت جذب آلاینده در MOFها تایید شده است. محققان با استفاده از ZnO چارچوب آلی-فلزی خوراکی سنتز کردند. همچنین جذب ماده رنگزای متیلن آبی و گاز CO<sub>2</sub> را در ماههای پایین با استفاده از آن و نیز اثر تغییر یون فلز مرکزی این چارچوب آلی-فلزی را بررسی کردند [۱۰]. تحقیقات زیادی برای استفاده از MOFها در رنگبری مواد رنگزا شامل ماده رنگزای سمی سبز مالانشیت [۱۱]، ماده رنگزای متیلن آبی [۱۲] و ماده رنگزای متیل نارنجی [۱۳] انجام شده است. محققان چارچوب آلی-فلزی (UiO-66/PAM) را سنتز کرده و در ابتدا سمیت آن و عوارض بالینی آن را مورد بررسی قرار دادند و سپس کاربرد جذب ماده رنگزای متیلن آبی بر روی آن را بررسی کردند [۱۴]. پس از مطالعه سنتتیک جذب ماده رنگزا مشخص شد که پس از گذشت ۴ ساعت MOF به نقطه اشباع می‌رسد. این نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی قابلیت بالقوه‌ای به‌عنوان کاتالیزور زیستی و جذب و جداسازی زیستی از خود نشان داد [۱۴]. همچنین آزمون‌های بررسی سمیت و عوارض بالینی چارچوب آلی-فلزی (MIL-88A) انجام شد و سپس از آن برای حذف آلاینده سمی آرسنیک از پساب استفاده شد [۱۵]. تحقیقات بالا نشان داده است نتایج آزمون‌های سمیت و عوارض بالینی از طریق کشت سلولی بر روی ترکیبات چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی تایید می‌کند که این ترکیبات هیچ مخاطره و عوارض جانبی زیستی ندارند و زیست‌سازگاری و عدم ایجاد پاسخ‌های سمی یا التهابی، غیرسمی بودن و قابلیت دفع متابولیکی محصولات حاصل از تخریب این ترکیبات در مراجع اثبات شده است [۱۵، ۱۴، ۱۰].



شکل ۱- نحوه تشکیل چارچوب آلی-فلزی خوراکی [۵].



شکل ۲- نحوه جذب مواد رنگزا توسط چارچوب آلی-فلزی خوراکی [۸].

امروزه به دلیل رشد فزاینده جمعیت و گسترش روزافزون واحدهای صنعتی و با توجه به محدود بودن منابع آب، تولید پساب‌های صنعتی و آلودگی منابع آبی یکی از مشکلات مهم اجتماعی و اقتصادی محسوب می‌شود [۱]. تخلیه پساب‌های رنگی صنایع مختلف مانند، نساجی، کاغذسازی، آرایشی و بهداشتی، کشاورزی، پلاستیک و چرم، معضلات زیست‌محیطی شدیدی را به وجود می‌آورد [۲]. از میان صنایع مختلف صنعت نساجی در سال‌های اخیر گسترش روزافزونی داشته است. تحقیقات نشان می‌دهد که سالانه حدود ۴۰ میلیون تن منسوجات در جهان تولید می‌شود که پساب تولیدی این صنایع حدود ۴ تا ۸ میلیون مترمکعب در سال می‌باشد [۱].

این پساب‌ها حاوی مواد رنگزای شیمیایی هستند که در مقابل فرآیندهای تجزیه زیستی مقاوم هستند. وجود مواد رنگزا در پساب، مانع نفوذ نور خورشید به داخل آب می‌شود و سرعت فرآیندهای واکنش نوری در آب‌های سطحی را کاهش می‌دهد. علاوه بر آن اکثر مواد رنگزای مصرفی نساجی منشا آلی داشته و عمدتاً از نمک‌های دی آزو، فتالوسیانین و آنتراکینون که دارای حلقه بنزن است، تهیه می‌شوند که بسیاری از این مواد رنگزا دارای اثرات سرطان‌زایی بوده و در بسیاری از موارد، مولد بروز جهش‌های ژنتیکی در موجودات زنده هستند [۳].

اغلب مواد رنگزای مورد استفاده در صنایع نساجی به دلیل ایجاد کمپلکس‌های قوی، غیرقابل تجزیه زیستی بوده و فرآیندهای تصفیه متداول پساب مانند انعقاد و لخته سازی، ترسیب شیمیایی روش مؤثری برای حذف آن‌ها محسوب نمی‌گردد. همچنین این روش‌ها معمولاً تولید مقادیر قابل توجهی لجن می‌نمایند که مشکلات زیست‌محیطی دیگری را به دنبال داشته و در غلظت‌های کم، سینتیک واکنش تخریب ماده رنگزا کند بوده و میزان غلظت باقیمانده ماده رنگزا هنگام تخلیه بیشتر از حد مجاز خواهد بود. لذا تحقیقات برای طراحی و ساخت جاذب‌های موثر و زیست‌سازگار برای حذف مفید مواد رنگزا از اهمیت بالایی برخوردار است [۴].

در سال‌های اخیر گونه جدیدی از جاذب‌های نانوساختار با نام چارچوب‌های آلی-فلزی<sup>۱</sup> معرفی شده‌اند که به دلیل سطح آزاد بسیار زیاد و ظرفیت جذب بالا و همچنین مصرف انرژی کمتر در حین فرآیند احیا توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [۵]. چارچوب‌های آلی-فلزی به‌عنوان جاذب موثر مواد رنگزا، ترکیباتی هستند که از متصل شدن مراکز فلزی با اتصال‌دهنده‌های آلی چند دندانه، ایجاد ساختارهای ۲، ۱ و ۳ بعدی می‌کنند. چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی دسته‌ای از چارچوب‌های آلی-فلزی هستند که لیگاند و فلز مرکزی زیست‌سازگار با بدن را دارا هستند (شکل ۱) [۵].

این ساختارهای شبکه‌ای، دارای تخلخل‌های دائمی به شکل حفره و کانال‌هایی در مقیاس نانو هستند که به‌عنوان جاذب موثر مواد رنگزا مطرح می‌باشند (شکل ۲) [۵-۷]. این تخلخل‌های دائمی نتیجه از دست دادن مولکول‌های مهمان (حلال) در قالب چارچوب آلی-فلزی است که با توجه به توخالی بودن آن‌ها و ظرفیت‌های نگهداری مولکول‌ها، کاربردهای زیادی به

<sup>1</sup> Metal Organic Framework

## مقاله

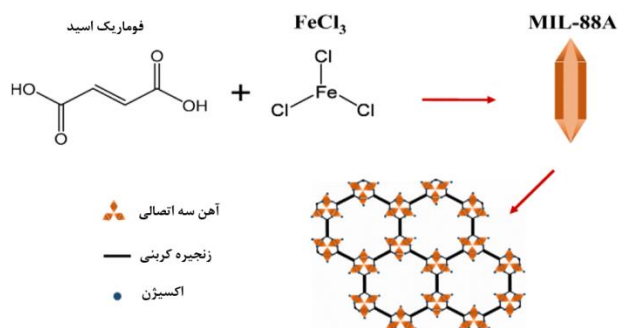
است [۱۹]. روش سوم سنتز به وسیله مایکروویو است که با حرارت دهی محلول آبی، پیش ماده MIL-88A مورد بررسی قرارگرفت [۱۸]. در این روش نانو ذرات با اندازه‌های قابل کنترل و PDI<sup>۱۰</sup> کمتر از (۰/۰۲) به بازده تقریباً ۶۰٪ حاصل می‌شود. با تغییر عواملی مانند دما، زمان، غلظت و فشار درون مخزن راکتور در طول واکنش، می‌توان اندازه بلورک‌های چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی را تنظیم کرد. در شکل ۴ اثر زمان و دما بر ریخت‌شناسی و اندازه نانوذرات چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی مشاهده می‌شود [۱۸].

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش دما اندازه میکروبلورک‌های چارچوب آلی-فلزی افزایش یافته زیرا با افزایش دما فرآیند پخت و عملیات حرارتی به صورت کامل انجام می‌شود. از طرفی با افزایش زمان در یک گستره دمایی ثابت اندازه میکروبلورک‌های چارچوب آلی-فلزی به دلیل افزایش زمان اختلاط و ایجاد پیوندهای بیشتر بین یون فلزی و اتصال‌دهنده‌های آلی، افزایش یافته است [۱۸].

برای چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی، آب مطلوب‌ترین حلال است [۱۹]، اما حلال‌های آلی کمتر سمی مانند: اتانل و استات اتیل که به طور منظم توسط افراد مصرف می‌شوند نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. برخی از روش‌های سنتز مانند روش‌های فیزیکی درآینده نقش مهمی در سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی ایفا می‌کنند زیرا در مراحل سنتز از حلال استفاده نمی‌شود و یا مقدار حلال مصرفی بسیار ناچیز است [۱۷].

### ۳- کاربرد چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی

چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی از قبیل زیست‌سازگاری، عدم سمیت، عدم آلاینده‌گی زیست‌محیطی، مساحت سطح بالا، ساختارهای با تخلخل دائمی کاربردهای متنوعی را دارا هستند. چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی به عنوان جاذب، کاتالیزور، حسگر، منابع نشر لومینسانس و غیره استفاده می‌شوند. در هر حال، مهم‌ترین کاربرد چارچوب‌های آلی-فلزی، استفاده از آنها به عنوان جاذب می‌باشد [۲۰].



شکل ۳- طرح واره پیوند MIL-88A [۱۰].

### ۲- روش‌های سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی

برای ساخت چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی می‌توان به راحتی یک قاشق شکر (سیکلودکسترین)، یک نوک قاشق نمک (بیشتر نمک‌های فلزات قلیایی کفایت می‌کند)، و مقداری الکل را مخلوط کرد حالا یک ساختار با استحکام، تجدیدپذیر، متخلخل با مساحت سطح بالا تهیه شده است [۱۶]. برای تهیه و سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی روش‌های گوناگونی وجود دارد، از جمله: سولوترمال<sup>۱</sup>، هیدروترمال<sup>۲</sup>، مایکروویو<sup>۳</sup>، سونوشیمیایی<sup>۴</sup>، مکانیکی شیمیایی<sup>۵</sup>، همچنین اختلاط ساده<sup>۶</sup>، الکتروشیمیایی<sup>۷</sup> و همچنین یون شیمیایی<sup>۸</sup> [۱۸-۱۳]. در سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی افزودن حلال به منظور فرارگیری درون حفره‌های بلورک‌های چارچوب‌های آلی-فلزی، بسیار رایج است. از آنجا که ترکیب چارچوب آلی-فلزی کاربرد خوراکی دارد، باید در تهیه آنها حلال‌های آلی مضر کاملاً جداسازی شود. سنتز الکتروشیمیایی تشکیل شده از یک پیل گالوانیکی که یون‌های فلزی چارچوب آلی-فلزی خوراکی از طریق انحلال آند و مولکول‌های اتصال دهنده از طریق محلول نمکی تامین شده و وارد واکنش می‌شوند [۱۳].

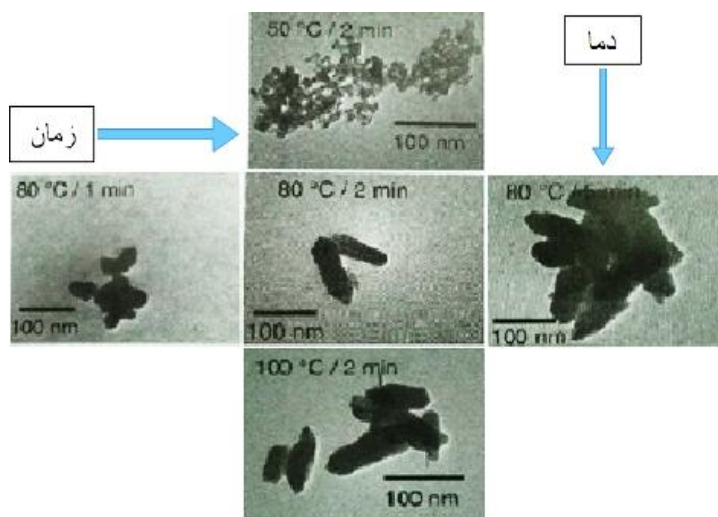
عامل مهمی که باید در هنگام ارزیابی روش سنتز به آن توجه نمود ریخت‌شناسی بلورک‌های چارچوب‌های آلی-فلزی می‌باشد؛ زیرا اندازه ذرات بر میزان جذب ماده رنگزا در چارچوب‌ها پس از مصرف تاثیرگذار است. یکی از چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی که در جذب ماده رنگزا موثر و فعال است نانو ذرات MIL-88A می‌باشد [۱۴-۱۲]. دلیل استفاده از این چارچوب‌ها انعطاف پذیری آنها است که از ترکیب و اتصال کاتیون‌های زیستی آهن(III) با لیگاندهای دی‌آنیون فومارات سنتز می‌گردند (شکل ۳). اسید فومارات یکی از مجموعه دی‌اسیدهای زیستی است که در چرخه کربس<sup>۹</sup>، در سلول‌های زنده بدن موجود هستند و نقش ایفا می‌کنند [۱۳].

با استفاده از روش‌های گوناگون می‌توان MIL-88A را سنتز کرد. روش اول شامل سنتز به روش سولوترمال می‌باشد که با حرارت‌دهی به آهن استات و اسید فوماریک در متانل، که یک حلال بسیار سمی است، محصولات میکروبلورک‌های خطی با اندازه ذره ۲۵-۲ میکرومتر سنتز می‌شود [۱۸]. با مطالعه سینماتیکی از شرایط واکنش سولوترمال، آب را به عنوان حلال مناسبی برای تولید محصولات با کاربرد خوراکی در نظر می‌گیرند. روش دوم استفاده از روش سونوشیمیایی در محلول آب است که به طرز چشمگیری بازده واکنش کاهش می‌یابد یعنی مقدار فرآورده کمتری حاصل می‌شود که این روش سنتز برای تولید توده‌ها مناسب

- 1 Solvothermal
- 2 Hydrothermal
- 3 Microwave
- 4 Sono chemical
- 5 Mechanochemical
- 6 Mixing
- 7 Electrochemical
- 8 Ionochemical
- 9 Krebs cycle

<sup>10</sup> Protein Dispersibility Index





شکل ۴- اثر زمان و دما بر ریخت‌شناسی و اندازه نانوذرات چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی MIL-88A به روش مایکروبیو [۱۸].

#### ۵- انتخاب لیگاندهای چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی

مولکول‌های اتصال‌دهنده‌های آلی<sup>۱</sup> انتخاب شده برای تشکیل چارچوب آلی-فلزی باید همانند مراکز فلزی غیرسمی، زیست‌سازگار و زیستی باشند. در این رابطه می‌توان ساختارهای لیگاندهای چارچوب آلی-فلزی را طبقه‌بندی کرد [۱۹]:

لیگاندهای بیرونی<sup>۲</sup>: در خارج بدن با ترکیب کردن یون فلزی و لیگاندها با الهام‌گیری از طبیعت، ایجاد می‌شوند.

لیگاندهای درونی<sup>۳</sup>: در داخل بدن به راحتی طی فرآیند متابولیسمی سوخت و ساز مواد، تولید می‌شوند.

لیگاندهای انتخابی برای تشکیل چارچوب آلی-فلزی خوراکی باید غیرسمی باشند، این لیگاندها معمولاً شامل: لیگاندهای خارجی، لیگاندهای درونی، آمینواسیدها، پپتیدها، لیگاندهایی بر پایه نوکلئوفیل و کربوکسیلات‌ها می‌باشند [۱۹].

#### ۵-۱- لیگاندهای بیرونی

پس از تحقیقات و مطالعات بسیار، تعدادی از چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی متشکل از چندین لیگاند آلی دهنده وجود دارند که این لیگاندها به صورت سنتزی هستند به همین دلیل می‌توان آنها را به عنوان لیگاند بیرونی دسته‌بندی کرد [۱۰]. لیگاندهای بیرونی سمیت کمی دارند و از اجزا سازگار و مناسب برای مصرف انسان تشکیل شده‌اند و بخش قابل توجهی از چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی را ایجاد می‌کنند؛ که میزان سمیت آن‌ها پس از آزمایش‌های فراوان تعیین و بررسی می‌شود. یکی از رایج‌ترین لیگاندهای بیرونی مورد استفاده در سنتز چارچوب‌های آلی-

چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی را می‌توان به عنوان جاذب انواع مواد رنگزا و جداسازی گازهایی مانند هیدروژن، متان، دی‌اکسید کربن و غیره استفاده کرد [۲۱-۱۷]. در این مقاله چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی را به عنوان جاذب مواد رنگزا در نظر گرفته و بررسی شده است.

#### ۴- انتخاب یون‌های فلزی چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی

یون‌های فلزی مورد استفاده برای ایجاد چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی نه تنها جز اصلی ساختار هستند، بلکه بیشترین خطر سمیت را در صورت مصرف نشان می‌دهند. یون‌های فلزی بسیار سمی عبارتند از کرم، کادمیم، جیوه و سرب که برای سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی به صورت کامل از آنها صرف نظر می‌شود. اگر چارچوب آلی-فلزی خوراکی در بدن تخریب شود، یون‌های فلزی در بدن تشخیص داده می‌شود؛ به همین دلیل انتخاب یون‌های فلزی به فلزاتی که بدن می‌تواند از آنها تغذیه کند محدود می‌شود. یون‌های فلزی با سمیت خیلی پایین که توسط بدن جذب می‌شوند عبارتند از: آهن، منیزیم، کلسیم و روی. آهن و روی به طور گسترده در سنتز ترکیب‌های چارچوب‌های آلی-فلزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند و این به دلیل سمیت کمتر و قابلیت سینتیکی حالت‌های اکسایشی خاص آنها و وابستگی آنها به گروه‌های دهنده کربوکسیلاتی می‌باشد [۴].

یون‌های فلزات دیگری نیز بسته به سمیت آنها در مقدارهای مورد نیاز در سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی استفاده می‌شوند. اما سمیت خود چارچوب آلی-فلزی وابسته به متابولیسم‌های آن است و لذا دقت زیادی به ویژگی‌های مختلف از جمله نحوه شکستن آن در بدن معطوف می‌شود. محققان با تغییر یون فلز مرکزی (Fe و Cr) در چارچوب آلی-فلزی MIL-53 برای اولین بار گزارش کردند که چارچوب آلی-فلزی می‌تواند به عنوان حامل باشد و همچنین اطلاعات مربوط به سمیت و دوزهای مختلف این یون‌های فلزی برای تهیه چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی را مورد بررسی قرار دادند [۵].

<sup>1</sup> Organic Linker

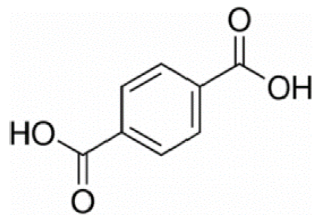
<sup>2</sup> Exogenous Ligands

<sup>3</sup> Endogenous Ligands

## مقاله

### ۵-۲- لیگندهای درونی

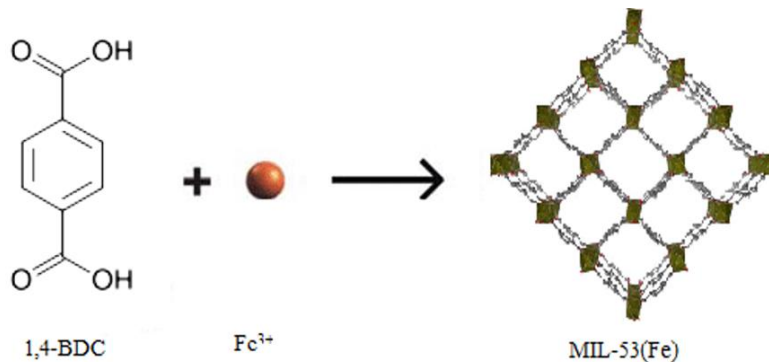
تعدادی از لیگاندها در داخل بدن طی فرایندهای متابولیسم تولید می‌شوند که آنها را تحت عنوان لیگاندهای درونی نامگذاری می‌کنند مانند اسیدهای کربوکسیلیک ساده؛ که این دی اسیدها شامل: اسید فوماریک، اسید سوکسینیک و اسید مالئیک هستند که به طور مداوم در بدن سنتز و متابولیز می‌شوند [۱۹]. این لیگاندهای درونی می‌توانند به عنوان خوراکی در نظر گرفته شوند که به طور گسترده در ساخت چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی کاربرد دارند. به عنوان مثال لیگاند اسید فوماریک با مرکز یون فلزی آهن ایجاد ترکیب چارچوب آلی-فلزی خوراکی MIL-88A می‌کند و به دلیل عدم سمیت، زیست‌سازگاری و خواص جالب، کاربرد زیادی پیدا کرده است [۱۶].



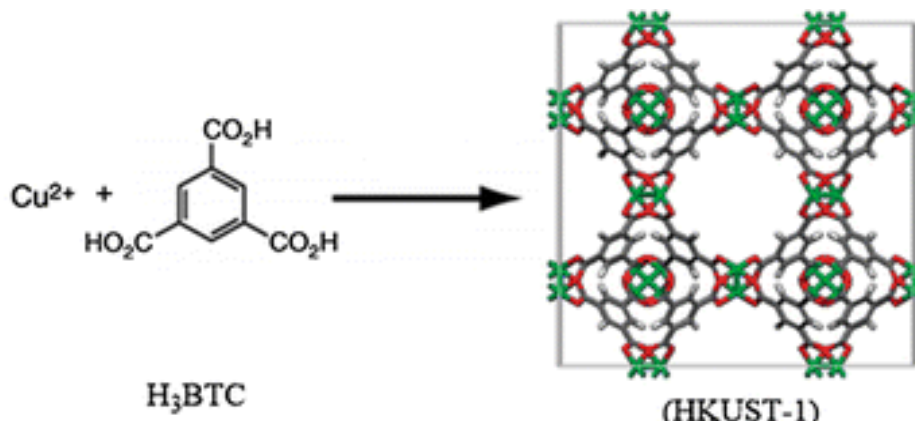
شکل ۵- ساختار شیمیایی اسید تترافتالیک [۱۶].

فلزی خوراکی، اسید تترافتالیک یا (۱، ۴- بنزن دی کربوکسیلیک اسید) شناخته شده است که در شکل ۵ ساختار شیمیایی آن نشان داده شده است. این لیگاند همچنین به عنوان یکی از پیش ماده‌های پلی اتیلن ترفتالات (PET) در بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شود [۶]. چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی بر پایه ترفتالات در بدن، فقط به اسید ترفتالیک متابولیزه می‌شوند. لذا می‌توان با انتخاب فلزات مناسب به چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی مانند MIL-53(Fe) دسترسی پیدا کرد. شکل ۶ نحوه تهیه چارچوب آلی-فلزی خوراکی MIL-53(Fe) را نمایش می‌دهد [۵]. لیگاند بیرونی دیگر، اسید تری مزیک (۱،۳،۵- بنزن تری کربوکسیلیک اسید) است که در تهیه چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۱]. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، اسید تری مزیک به طور گسترده به عنوان یک پل‌دهنده با مرکز یون فلزی مس استفاده می‌شود، که چارچوب آلی-فلزی حاصل را (HKUST-1) نام‌گذاری کردند [۲۱]. برای بررسی کاربردهای زیستی و پزشکی هر ترکیب چارچوب آلی-فلزی خوراکی با لیگاند بیرونی انجام آزمایش‌های جامع در مورد سمیت لیگاند و خود چارچوب آلی-فلزی و متابولیسم‌های ایجاد شده توسط چارچوب آلی-فلزی در بدن لازم و ضروری است [۲۲].

<sup>1</sup> 1,4-BDC  
<sup>2</sup> H<sub>3</sub>BTC



شکل ۶ - طرح واه تهیه چارچوب آلی-فلزی خوراکی MIL-53(Fe) [۵].



شکل ۷ - نحوه تشکیل چارچوب آلی-فلزی خوراکی (HKUST-1) [۲۱].

### ۵-۳- آمینو اسیدها

اسید آمینه یا آمینو اسید به مولکولی گفته می‌شود که دارای گروه‌های آمین و اسید کربوکسیلیک می‌باشند. در سیستم‌های زیستی اسید آمینه واحد تشکیل‌دهنده پروتئین‌ها است. هر اسید آمینه از یک کربن نامتقارن به نام کربن آلفا و چهارگروه مختلف تشکیل شده است. اسید آمینه‌های آزاد به مقدار ناچیزی در سلول‌ها وجود دارند که بیشتر اسیدهای آمینه آلفا در سنتز پروتئین‌ها شرکت می‌کنند، در حالی که اسید آمینه‌های بتا و گاما و دلتا به‌عنوان واسطه‌های شیمیایی هستند [۲۲]. شکل ۸ ساختار آمینو اسید نوع آلفا را نشان می‌دهد.

آمینو اسیدها به عنوان لیگاند در چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی کاربرد زیادی دارند زیرا نه تنها با یون‌های فلز پیوندهای بسیار خوب ایجاد می‌کنند بلکه با جایگاه‌های مختلفی کوردینه می‌شوند. چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی تهیه شده از آمینو اسیدهای ساده، معمولاً دارای ابعاد کمتری هستند. دو نوع از چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی حاوی آمینو اسید وجود دارد [۲۲] که عبارتند از:

(۱) اتصال فلز با سر آمین از یک آمینو اسید با زنجیره جانبی

(۲) اتصال فلز با سر کربوکسیلات از یک آمینو اسید با زنجیره جانبی

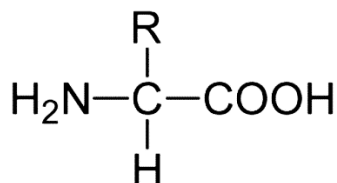
یکی از لیگاندهای آمینو اسید، اسید آسپارتیک که حاوی زنجیره جانبی  $(-CH_2COOH)$  است در شکل ۸ نشان داده شده است. استفاده از اسید آسپارتیک به عنوان لیگاند، ساختار مشابه و منظمی را در چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی ایجاد می‌کند. اسید آسپارتیک به‌طور طبیعی درون بدن در غده هیپوفیز و هیپوتالاموس یافت می‌شود و نقش اساسی آن افزایش سطح تستوسترون در بدن می‌باشد که موجب افزایش تولید هورمون‌های رشد می‌گردد [۲۳]. همچنین آسپارتیک توان انسان را افزایش می‌دهد و به درمان اختلال‌های عصبی کمک می‌کند لذا برای درمان خستگی مناسب است و نقش مهمی را در سوخت و ساز بدن بر عهده دارد. اسید آسپارتیک دارای فرمول شیمیایی  $(C_4H_7NO_4)$  است. آنیون کربوکسیلات و نمک اسید آسپارتیک به نام آسپاراتات شناخته شده است. این ماده دارای دو ساختار فضایی (L و D) است که ساختار L-آسپارتیک همان طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، به‌طور طبیعی موجود بوده و این ایزومر L آمینو اسید در ساخت پروتئین‌ها در طبیعت کاربرد دارد. ایزومر (D) این آمینو اسید بسیار

محدود تر است و در سنتزهای آنزیمی تولید نمی‌شود [۲۴-۲۷].

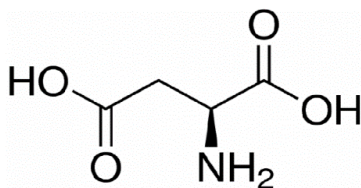
جاکوبسون<sup>۱</sup> و همکارانش نشان دادند با استفاده از لیگاند L-آسپارتیک اسید و نمک فلزی  $(NiCl_2)$  و تری اتیل آمین با روش هیدروترمال در دمای  $(150^\circ C)$  یک ساختار مارپیچ کایرال (غیرمتقارن) از چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی تشکیل می‌شود که در آن واحد نیکل تری مریک توسط دی آنیون‌های آسپاراتات احاطه شده و به صورت شکل مارپیچ بی‌نهایت، (شکل ۱۰) تبدیل می‌شود [۲۳].

### ۵-۴- پپتیدها

پلیمرهای کوچکی هستند که همان طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود از به هم پیوستن آمینو اسیدها با ترتیب مشخصی و با پیوند پپتیدی تشکیل شده‌اند. پیوندهای پپتیدی، پیوندهای شیمیایی کووالانسی هستند و هنگامی تشکیل می‌شوند که گروه کربوکسیلات یک آمینو اسید با گروه آمینی آمینو اسید دیگری واکنش دهد.

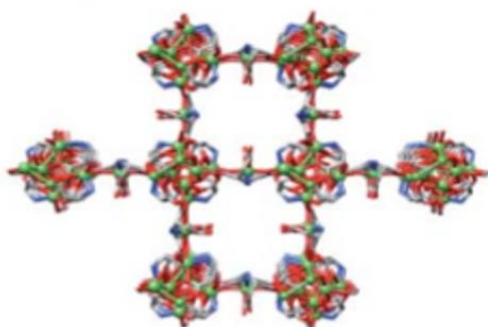


شکل ۸- ساختار آمینو اسید نوع آلفا [۲۲].

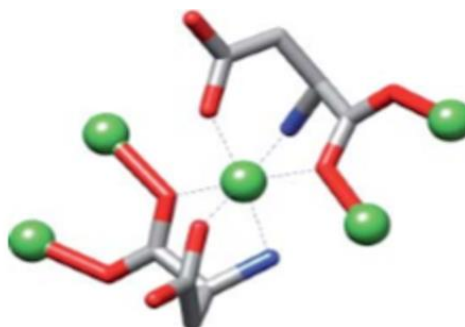


شکل ۹- L-اسید آسپارتیک [۲۴].

<sup>1</sup> Jacobson



(ب)



(الف)

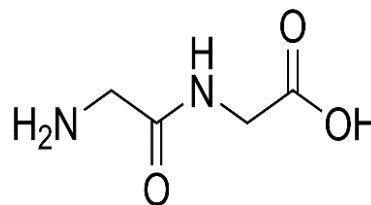
شکل ۱۰- (الف) ساختار منومر نیکل آسپاراتات و (ب) ساختار چارچوب آلی-فلزی  $(Ni_{2.5}(OH)(L-Asp)_2 \cdot 6.5H_2O)$  [۲۳].

## مقاله

کاتیون‌های هشت وجهی یون فلزی ( $Zn^{2+}$ ) و گلیسیل گلیسین<sup>۱</sup> و گلیسیل ترئونین<sup>۲</sup> با یکدیگر متصل شده‌اند (شکل ۱۲) و چارچوب آلی-فلزی خوراکی را ایجاد کرده‌اند [۲۸، ۲۹].

همان طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود ساختارهای هر دو چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی شامل کاتیون‌های هشت وجهی ( $Zn^{2+}$ ) کوردینه شده با: دو لیگاند NO کامپوزیت شده از گروه‌های  $NH_2$  و اتم اکسیژن آمید و دو اتم اکسیژن دودندانه، برای پروتئین‌های کربوکسیلات، که هر پپتید، دو کاتیون ( $Zn^{2+}$ ) و کیلیت‌های NO چنددندانه را کوردینه می‌کند [۲۸].

روسینکی<sup>۳</sup> و همکارانش سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی [Zn(gly-thr)<sub>2</sub>] را اصلاح کردند؛ به این صورت که از استفاده از نمک‌های باریوم به عنوان رسوب‌کننده پرهیز کرده و از فلز مرکزی (Ni) و لیگاند اتصال دهنده ۴، ۴'-بی پیریدین برای سنتز استفاده کردند (شکل ۱۳) [۳۰].



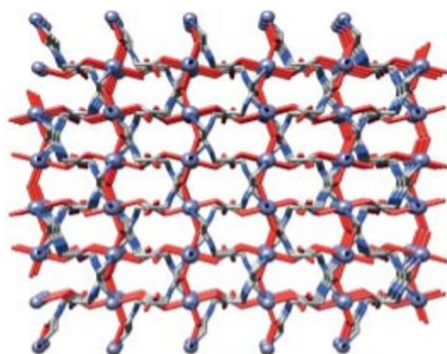
شکل ۱۱- ساختار شیمیایی پپتیدها [۲۵].

آمینو اسیدهایی که در زمره پپتیدها جای داده می‌شوند، باقیمانده واکنشی هستند که در طی آن یک یون هیدروژن از پایانه آمینی یا یک یون هیدروکسیل از پایانه کربوکسیلی با هر دو آزاد می‌شوند، همچنین یک مولکول آب در طی تشکیل هر پیوند آمیدی آزاد می‌شود [۲۵].

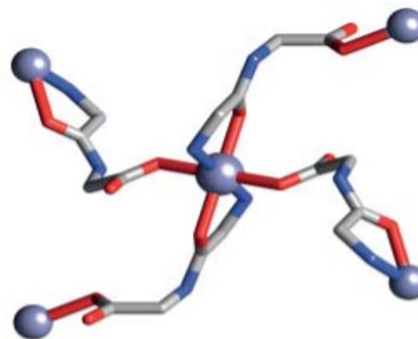
چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی با پایه پپتیدی گام بعدی پس از سنتز چارچوب‌های پایه آمینو اسیدها است، که تنوع بسیار زیاد اتصال دهنده‌های پپتیدی احتمالی و الگوی کئوردیناسیون از پیوندهای آمیدی بین آمینو اسیدها، باعث ایجاد دسته زیادی از چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی پپتیدی می‌شود. چارچوب آلی-فلزی خوراکی متشکل از دی پپتیدهای ساده متصل با کاتیون فلزی متخلخل مانند روی و فلزات سمی و سنگین مانند کادمیم و سرب ایجاد می‌شوند [۲۵].

گروهی ژاپنی گزارش کردند که دو زنجیر اولیه چارچوب‌های دی پپتید با

<sup>1</sup> Glycylglycine  
<sup>2</sup> Glycylthreonine  
<sup>3</sup> Rosseinsky

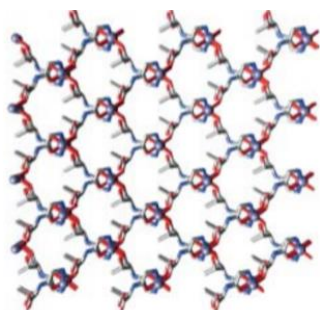


(ب)

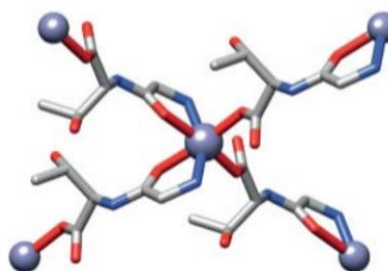


(الف)

شکل ۱۲- الف) کاتیون‌های هشت وجهی ( $Zn^{2+}$ ) متصل شده با چهار مولکول دی پپتید و ب) ساختار بلوری چارچوب آلی-فلزی خوراکی [Zn(gly-gly)<sub>2</sub>] [۲۸، ۲۹].



(ب)



(الف)

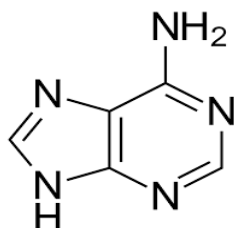
شکل ۱۳- الف) کاتیون‌های ( $Zn^{2+}$ ) متصل شده به دی پپتیدها و ب) چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی [Zn(gly-thr)<sub>2</sub>] [۳۰].



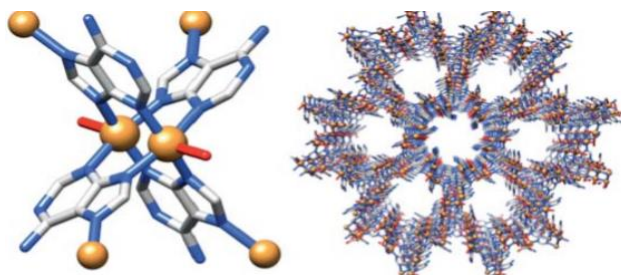
را تولید کردند؛ که از کئوردینه شدن استات کبالت تحت شرایط سولوترمال با لیگاند آدنین حاصل شده این چارچوب آلی-فلزی خوراکی با نام Bio-MOF-11 (شکل ۱۶) را نام گذاری کردند [۴۰-۳۸].

#### ۵-۶- لیگاندهای کربوهیدراتی

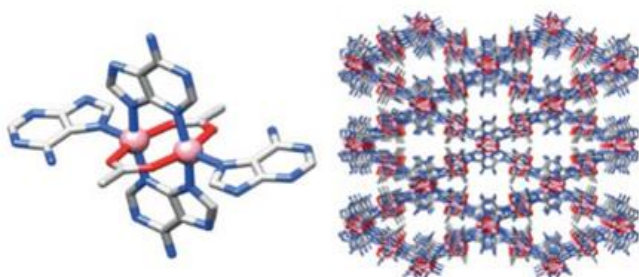
کربوهیدراتها از واحدهای کوچک تری بنام ساکارید یا قند (گلوکز) ساخته شده اند. کربوهیدراتهای خالص شامل اتمهای کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن هستند که با نسبت ملکولی ۱:۲:۱ فرمول عمومی  $C_n(H_2O)_n$  را تشکیل می دهند. کربوهیدراتها، به ویژه مولکولهای شکر ساده، سالها است شناخته شده اند و به عنوان لیگاند برای کاتدی فلز عمل می کنند. بنابراین شاید شگفت آور است که نشاسته های قدیمی پیچیده در سالهای اخیر به عنوان لیگاندهای چندتایی استفاده می شوند [۲۸].



شکل ۱۴- طرح واره ساختار آدنین [۳۱].



شکل ۱۵- چارچوب آلی-فلزی خوراکی  $[Cu_4(ad)_4(oxalate)_2] \cdot nH_2O$  [۳۷].



شکل ۱۶- چارچوب آلی-فلزی خوراکی Bio-MOF-11 [۳۸].

همچنین ویژگی های جذب این چارچوب های آلی-فلزی خوراکی بررسی و مطالعه شد. حذف مولکول های حلال متانل در کانالها، به وسیله حرارت دادن در خلا، یک ماده متخلخل دائمی را تولید می کند که سطح ویژه آن توسط ایزوترم های جذب  $CO_2$  اندازه گیری شده که مقدار عددی  $(192 \text{ m}^2/\text{g})$  به دست آمد [۳۰].

با این حال نمونه های محدودی از چارچوب های آلی-فلزی خوراکی پتتید وجود دارد؛ زیرا توانایی تشکیل چارچوب های آلی-فلزی خوراکی انعطاف پذیر و محکم با عملکرد بالا و ویژگی های خاص و بدون ترکیب - CO لیگاندها، باعث ایجاد موادی می شود که نیاز و ضرورت بیشتری به مطالعات گسترده دارند. با افزایش پیچیدگی، باید اطمینان حاصل شود که لیگاندهای پتتیدی هیچ گونه فعالیت زیستی ندارند. افزایش طول پتتید، موجب ایجاد چالش های سنتز شیمیایی پتتیدهای انعطاف پذیر را که یون های تک فلزی به همراه دارند می شود. لذا بایستی این اطمینان حاصل گردد که کمپلکس های فلزی می توانند برای چارچوب های آلی-فلزی خوراکی متخلخل انتخاب شود [۳۰].

#### ۵-۵- لیگاندهای بر پایه اسید نوکلئیک

اسیدهای نوکلئیک به زنجیره های طویل مولکولی دو یا یک رشته ای که از به هم پیوستن تعداد زیادی نوکلئوتید تشکیل شده است گفته می شود. اسیدهای نوکلئیک در همه جانداران یافت می شوند. اسیدهای نوکلئیک پلیمرهای خطی هستند؛ که از تکرار واحدهایی به نام نوکلئوتید تشکیل شده اند. در واقع نوکلئوتیدها واحدهای تکپار اسیدهای نوکلئیک به شمار می آیند؛ که دارای سه زیر واحد ساختمانی قند پنج کربنه پنتوز، باز هتروسیکلیک و گروه فسفات استر هستند. دو دسته از بازهای مهم و اصلی در این اسیدها پورینها و پیریمیدینها هستند. پورینها شامل بازهای آدنین و گوانین هستند. چارچوب های آلی-فلزی خوراکی بر پایه اسیدهای نوکلئیکی که یکی دیگر از مولکول های زیستی داخلی هستند و می توانند به عنوان لیگاندها عمل کنند، مورد توجه می باشند که شامل چندین مکان هترو اتم در اتم های نیتروژن برای کوردینه شدن با فلز هستند. آدنین برای تولید تعدادی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی و چارچوب های مورد استفاده قرار گرفته است. ساختار آدنین که یک باز نوکلئوتیدی و از مشتقات پورین است، در شکل ۱۴ آمده است [۳۱]. اولین چارچوب های آلی-فلزی خوراکی گزارش آنیون های آدنین و اکسالات با یکدیگر ترکیب شده و این پلیمر کوئوردیناسیونی را ایجاد کرده اند [۳۶-۳۲]. لیگاند آدنین از طریق اتم های  $(N_3, NO)$  به دو مرکز فلزی  $Cu(II)$  کوردینه می شود و یک واحد ثانویه ساختمانی<sup>۱</sup> (SBU) دو بعدی با حلال آب به علت وجود خوشه استات جامد در سراسر پلیمر، ایجاد می گردد (شکل ۱۵) [۳۷].

پرز-یانز<sup>۲</sup> و همکارانش با استفاده از آدنین و با اصلاح روش های سنتز در ساخت چارچوب های آلی-فلزی خوراکی، چارچوب های آلی-فلزی خوراکی

<sup>1</sup> Secondary Building Units

<sup>2</sup> Perez-Yanez

## مقاله

مکعبی است که با کئوردیناسیون کاتیون‌های فلز قلیایی با لیگندهایی از واحدهای  $\gamma$ -CD، همراه با تخلخل در سراسر شبکه تشکیل می‌شود. در شکل ۱۷ ساختار شیمیایی  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  - سیکلودکسترین نمایش داده شده است [۴۳].

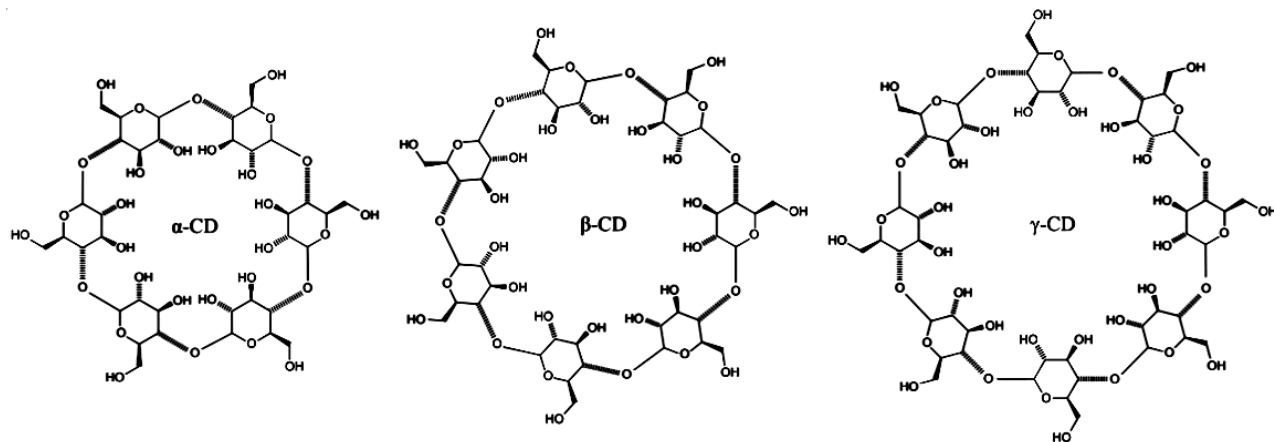
با تغییر مرکز فلزی سدیم یا سیکلودکسترین، می‌توان چارچوب آلی-فلزی خوراکی CD-MOFها با تنوع‌های ساختاری قابل توجهی را ایجاد کرد. ساختارهای دو بعدی لایه‌ای ( $\gamma$ -CD + NaOH)، قالب‌های سه‌بعدی ( $\gamma$ -CD + SrBr<sub>2</sub>) و شبکه‌های سه‌بعدی بسیار پیچیده از اتصال (RbOH) +  $\alpha$ -CD در شکل ۱۸ از راست به چپ قابل مشاهده است. چنددندانه بودن و تقارن‌های مختلف سیکلودکسترین‌ها، همراه با تعدادی از کئوردیناسیون‌های موجود در کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، امکان پیوند بالا و تنوع‌پذیری ساختاری را فراهم می‌کند [۴۵-۴۸].

این سری از CD-MOF ثابت کرد که اولین نمونه از چارچوب‌های آلی-فلزی واقعا خوراکی است که به طور کامل از مواد غذایی تهیه شده است. برای نمونه می‌توان از چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی حاصل از بنزوات پتاسیم غذایی (تولید شده به عنوان نگهدارنده E212 که به طور گسترده‌ای در آب میوه‌ها و نوشابه‌ها استفاده می‌شود) در آب شیرین در کنار مواد غذایی حاوی سیکلودکسترین حل می‌شود، نام برد [۴۶].

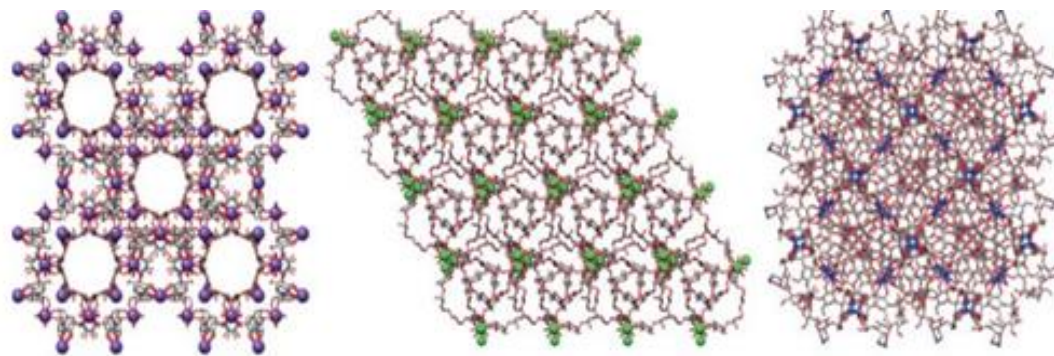
سیکلودکسترین‌ها با ابعاد و حفرات نانو مجموعه ای از الیگوساکاریدها هستند که توسط اصلاح آنزیمی (گلیکوزیل ترانسفر از انواع نشاسته (سیب زمینی، ذرت، برنج و غیره) در مقیاس صنعتی و با خلوص بالا تولید می‌شوند [۲۸]. سیکلودکسترین‌ها، لیگندهای بسیار مؤثری هستند و زمانی که با کاتدی فلز قلیایی پیوند داده و پیوند ایجاد می‌نمایند و جمعی از چارچوب‌های آلی-فلزی توسعه یافته خوراکی را به وجود می‌آورند [۴۱].

$\gamma$ -سیکلودکسترین ( $\gamma$ -CD)، حاوی هشت ترکیب قندی است؛ به همین دلیل دارای تعداد زیادی چرخش متقارن است که توانایی ایجاد کمپلکس‌های چندتایی چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی، به ویژه ایجاد پیوند و اتصال با کاتدی فلز قلیایی را دارا می‌باشند [۴۲]. هنگامی که  $\gamma$ -CD با عدد هیدروکسید فلز قلیایی ۸ در آب حل می‌شود، انتشار بخار متانل به محلول باعث جداسازی بلورهای مکعبی رنگی می‌شود که به نام <sup>1</sup>CD-MOFها نامیده می‌شوند [۴۲-۴۴]. حلالیت سیکلودکسترین‌ها در آب در حضور حلال‌های آلی، به علت تشکیل کمپلکس، معمولاً کاهش می‌یابد. چارچوب آلی-فلزی خوراکی (CD-MOFs 1-3)، تهیه شده از KOH، RbOH و CsOH، به نوبه خود، یک آرایه از سازوکار  $\gamma$ -CD

<sup>1</sup> Cyclodextrin D-glucopyranosyl Metal Organic Framework



شکل ۱۷ - ساختار شیمیایی  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  - سیکلودکسترین [۴۳].



شکل ۱۸ - انواع ساختارهای چارچوب آلی-فلزی خوراکی با لیگاند سیکلودکسترین [۴۵-۴۸].

## ۶- نتیجه‌گیری

رنگزا بحث زیست‌سازگاری این ترکیبات مطرح می‌شود. جهت جداسازی این ترکیبات از محلول‌های رنگی می‌توان بر روی ساختار آنها جایگاه‌های مغناطیسی قرار داد و سپس با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی آنها را هدایت و جداسازی کرد. تنوع در ساختار و خواص چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی تهیه شده از فلزات و لیگندهای که برای مصرف انسان ایمن هستند، بسیار زیاد است. بسیاری از لیگندهای ساده پلی استیک، مانند ترفتالات، برای چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی، به عنوان لیگندهای مستقل یا به عنوان لیگاند کمکی به همراه لیگندهای زیست‌سازگار با بدن، مناسب هستند. امروزه بیشترین ترکیب چارچوب آلی-فلزی خوراکی ساخته شده و مورد بررسی قرار گرفته، چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی بر پایه سیکلودکسترین‌ها (CD-MOF) می‌باشد.

چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی دسته‌ای از چارچوب‌های آلی-فلزی هستند که لیگاند و فلز مرکزی زیست‌سازگار با بدن را دارا هستند. این گروه از مواد شامل یون‌های فلزی زیستی نظیر آهن، روی، کلسیم و غیره هستند که توسط گروه‌های عاملی آلی مشتق از مواد زیستی نظیر آمینو اسید، پپتید، سیکلو دکسترین‌ها و غیره با یکدیگر اتصال پیدا می‌کنند. از جمله خواص چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی می‌توان به زیست‌سازگاری، عدم سمیت، عدم آلاینده‌گی زیست‌محیطی، اندازه حفرات بزرگ، سطح موثر بالا، گزینش‌پذیری مولکول‌های مواد رنگزا و داشتن ویژگی‌های نوری مغناطیسی اشاره کرد. چارچوب‌های آلی-فلزی خوراکی به عنوان جاذب زیست‌سازگار و موثر مواد رنگزا دارای انواع مختلفی هستند که به دلیل ایجاد پیوندهای ضعیف فیزیکی با مولکول‌های ماده

## ۷- مراجع

- ۱- ا. جلیل‌نژاد، م. عزیزاده، س. فخری آذر، "کاربرد روش‌های زیستی در رنگبری پساب‌های حاوی مواد رنگزا آزو"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۴۰-۲۷، ۱۳۹۷.
- ۲- ه. پرند، ع. ا. صباغ‌الوانی، ح. سامعی، ر. سلیمی، ح. سعیدی، "چارچوب‌های آلی-فلزی بر پایه ی کاتیون‌های چند ظرفیتی به منظور حذف مواد رنگزا از پساب‌های رنگی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۳، ۵۳-۴۵، ۱۳۹۸.
3. P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, "Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45, 5974-5978, 2006.
4. P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, "Metal-organic frameworks in biomedicine", *Chem. Rev.* 112, 1232-1268, 2012.
- ۵- سهولی، ف. شه دوست فرد، ف. نظریان، "ارزیابی کارایی مهم ترین روش‌های حذف مواد رنگزا"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۴، ۹۳-۱۳۹۷، ۷۷.
6. H. C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, "Introduction to metal-organic frameworks", *Chem. Rev.* 112, 673-674, 2012.
7. J. An, S. J. Geib, N. L. Rosi, "Cation-triggered drug release from a porous zinc-adeninate metal-organic framework", *Chem. Soc.* 131, 8376-8377, 2009.
8. T. B. L. Njim, F. Neffati, A. Kerkeni, M. Bouttemi, R. Gref, M. F. Najjar, A. Zakhama, P. Couvreur, C. Serre, P. Horcajada, "In depth analysis of the in vivo toxicity of nanoparticles of porous iron(III) metal-organic frameworks", *Chem. Sci.* 4, 1597-1607, 2013.
9. S. N. Biswas, "Synthesis of metal-organic frameworks (mofs): routes to various mof topologies, morphologies and composites", *Chem. Rev.* 112, 933-969, 2011.
10. P. Y. Wang, R. J. Wu, M. Liu, Sh. Yao, A. F. Geng, Zh. M. Zhang, "Nitrogen coordination to dramatically enhance the stability of In-MOF for selectively capturing CO<sub>2</sub> from a CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture", *Cry. Gro. & Des.* 19, 1322-1328, 2019.
11. D. Yong, L. Cao, J. Li, Y. Yang, J. Wang, "Facile preparation of UiO-66/PAM monoliths via CO<sub>2</sub>-in-water HIEPs and their

- Reaction", ACS Catalyt. 8, 3382-3394, **2018**.
37. L. Yanting, J. Ding, B. Jicheng, S. Yanping, J. Zhang, K. Liu, F. Kong, H. Xiao, J. Chen, "Effect of Cu-doping on the structure and performance of molybdenum carbide catalyst for low-temperature hydrogenation of dimethyl oxalate to ethanol", Appl. Catal. A. 529, 143-155, **2017**.
  38. K. S. Park, N. Zheng, P. C. Adrien, J. Yong Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, Ch. M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks", Sci. 103, 10186-10191, **2006**.
  39. P.Y. Sonia, G. Beobide, O. Castillo, J. Cepeda, A. Luque, A. T. Aguayo, P. Román, "Open-framework copper adeninate compounds with three-dimensional microchannels tailored by aliphatic monocarboxylic acids", Inorg. Chem. 50, 5330-5332, **2011**.
  40. A. Jihyun, L. R. Nathaniel, "Tuning MOF CO<sub>2</sub> adsorption properties via cation exchange", Chem. Soc. 132, 5578-5579, **2010**.
  41. A. Jihyun, Ch. M. Shade, S. Petoud, L. R. Nathaniel, "Zinc-adeninate metal-organic framework for aqueous encapsulation and sensitization of near-infrared and visible emitting lanthanide cations", Chem. Soc. 133, 1220-1223, **2011**.
  42. A. Jihyun, O. K. Farha, J. T. Hupp, E. Pohl, J. I. Yeh, L. R. Nathaniel, "Metal-adeninate vertices for the construction of an exceptionally porous metal-organic framework", Natu. Commun. 3, 604, 1-6, **2012**.
  43. R. A. Smaldone, R. S. Forgan, H. Furukawa, J. Gassensmith, A. Slawin, O. M. Yaghi, J. F. Stoddart, "Metal-organic frameworks from edible natural products", Chem. Inter. 49, 8630-8634, **2010**.
  44. R. S. Forgan, R. A. Smaldone, J. Gassensmith, H. Furukawa, D. B. Cordes, Q. Li, Ch. E. Wilmer, "Nanoporous carbohydrate metal-organic frameworks", Chem. Soc. 134, 406-417, **2011**.
  45. J. Gassensmith, R. A. Smaldone, R. S. Forgan, Ch. E. Wilmer, D. B. Cordes, Y. Botros, A. Slawin, R. Q. Snurr, J. F. Stoddart, "Polyporous metal-coordination frameworks", Org. Let. 14, 1460-1463, **2012**.
  46. R. Bautista, I. Taima-Mancera, J. Pasán, V. Pino, "Metal-organic frameworks in green analytical chemistry", Separations 6, 33, 1-22, **2019**.
  47. S. Nadar, L. Vaidya, S. Maurya, V. K. Rathod, "Polysaccharide based metal organic frameworks (polysaccharide-MOF)", Chem. Rev. 396, 1-21, **2019**.
  48. H. Wu, M. Meng-Dan, Zh. Gai, H. Yang, J. G. Zhou, Zh. Cheng, P. Xu, Y. Deng, "Arsenic removal from water by metal-organic framework MIL-88A microrods", Envy. Sci. 25, 27196-27202, **2018**.
  - trimeric secondary building units", Chem. Intel. 43, 6285-6289, **2004**.
  23. V. Michel, Y. Doi, K. H. Hellwich, M. Hess, Ph. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué, "Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)", Appl. Chem. 84, 377-410, **2012**.
  24. B. L. Raymond, "Nomenclature and symbols for folic acid and related compounds: recommendations 1986", Bio. Chem. 168, 251-253, **1987**.
  25. P. Stanisław, G. Moad, "Glossary of terms related to kinetics, thermodynamics, and mechanisms of polymerization (IUPAC Recommendations 2008)", Appl. Chem. 80, 2163-2193, **2008**.
  26. R. Liang, F. Jing, L. Shen, N. Qin, L. Wu, "MIL-53 (Fe) as a highly efficient bifunctional photocatalyst for the simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of dyes", Hazard. Mate. 287, 364-372, **2015**.
  27. M. D. Caroline, Ch. Serre, S. Surblé, N. Audebrand, G. Férey, "Very large swelling in hybrid frameworks: a combined computational and powder diffraction study", Chem. Soc. 127, 16273-16278, **2005**.
  28. D. Ralf, "Discovering DNA: Friedrich Miescher and the early years of nucleic acid research", Hum. Gen. 122, 565-581, **2008**.
  29. E. H. Clyde, "Osmosis and osmotic pressure", Bot. Rev. 9, 311-324, **1943**.
  31. J. Gould, J. T. Jones, J. Bacsa, Y. Z. Khimyak, M. J. Rosseinsky, "A homochiral three-dimensional zinc aspartate framework that displays multiple coordination modes and geometries", Chem. Commun. 46, 2793-2795, **2010**.
  32. E. Ueda, Y. Yoshikawa, N. Kishimoto, M. Tadokoro, H. Sakurai, N. Kajiwara, Y. Kojima, "New Bioactive Zinc (II) Complexes with peptides and their derivatives: Synthesis, structure, and in vitro insulinomimetic activity", Chem. Soc. 77, 981-986, **2004**.
  33. J. Ch. Tan, J. S. Paul, G. B. Erica, A. K. Cheetham, "Hybrid nanosheets of an inorganic-organic framework material: facile synthesis, structure, and elastic properties", Acs. Nano. 6, 615-621, **2011**.
  34. J. Rabone, Y.F. Yue, S. Y. Chong, K. C. Stylianou, J. Bacsa, D. Bradshaw, G. R. Darling, "An adaptable peptide-based porous material", Sci. 329, 1053-1057, **2010**.
  35. G. Terán, P. Juan, O. Castillo, A. Luque, G. C. Urko, P. Román, L. Lezama, "An unusual 3D coordination polymer based on bridging interactions of the nucleobase adenine", Inorg. Chem. 43, 4549-4551, **2004**.
  36. R. Ye, L. Lin, Ch. Chen, J. X. Yang, F. Li, X. Zhang, D. J. Li, Y. Y. Qin, Zh. Zhou, Y. G. Yao, "Synthesis of Robust MOF-Derived Cu/SiO<sub>2</sub> Catalyst with Low Copper Loading via Sol-Gel Method for the Dimethyl Oxalate Hydrogenation