

AperTO - Archivio Istituzionale Open Access dell'Università di Torino

## Metal-organic frameworks: Structure, properties, methods of synthesis and characterization

### This is the author's manuscript

*Original Citation:*

*Availability:*

This version is available <http://hdl.handle.net/2318/1571644> since 2016-06-24T10:14:33Z

*Published version:*

DOI:10.1070/RCR4554

*Terms of use:*

Open Access

Anyone can freely access the full text of works made available as "Open Access". Works made available under a Creative Commons license can be used according to the terms and conditions of said license. Use of all other works requires consent of the right holder (author or publisher) if not exempted from copyright protection by the applicable law.

(Article begins on next page)



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO

***This is an author version of the contribution published on:***

*Questa è la versione dell'autore dell'opera:*

В.В. Бутова, М.А. Солдатов, А.А. Гуда, К.А. Ломаченко, К. Ламберти,  
“Металлоорганические каркасные структуры: строение, свойства, методы  
синтеза и анализа”, *Uspekhi Khimii*, **85** (2016) 280-307. doi: 10.1070/RCR4554  
(in Russian).

V. V. Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, C. Lamberti,  
"Metal-Organic Frameworks: Structure, Properties, Synthesis, and Characterization",  
*Russ. Chem. Rev.*, **85** (2016) 280-307. DOI:10.1070/RCR4554 (in English).

***The definitive version is available at:***

*La versione definitiva è disponibile alla URL:*

[http://www.uspkhim.ru/ukh\\_frm.phtml?jrnid=rc&page=paper&paper\\_id=4554](http://www.uspkhim.ru/ukh_frm.phtml?jrnid=rc&page=paper&paper_id=4554)

Russian version

<http://iopscience.iop.org/article/10.1070/RCR4554/pdf>

English version

## **Металлоорганические каркасные структуры: строение, свойства, методы синтеза и анализа.**

**В.В. Бутова<sup>1</sup>, М.А.Солдатов<sup>1</sup>, А.А.Гуда<sup>1</sup>, К.А.Ломаченко<sup>1,2</sup>, К. Ламберти<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Международный исследовательский центр «Интеллектуальные материалы» Южный федеральный университет*

<sup>2</sup> *Department of Chemistry, NIS and CrisDi Interdepartmental Centers, INSTM Reference center, University of Turin Via P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy*

*344103 Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5, тел. (863)-2975-326*

---

В настоящем обзоре рассмотрены основные методы синтеза и диагностики металлоорганических каркасных структур (МОК). Благодаря модульному строению существует широкое многообразие видов МОК с различными активными металлическими центрами и связывающими органическими молекулами. Эти соединения представляют собой новую ступень развития пористых материалов, размер пор в которых и структуру активного центра можно контролируемо изменять в широких пределах. Набор экспериментальных методов, рассмотренный в обзоре, является достаточным для исследования дальнего и ближнего порядка кристаллической структуры МОК, определения морфологии образцов и диагностики процессов на активном металлическом центре в ходе химических реакций. Интерес к металлоорганическим каркасным структурам связан в первую очередь с широкими возможностями их практического применения, начиная от разделения и хранения газов и заканчивая проведением химических реакций внутри пор.

Библиография – 124 ссылки.

## Оглавление

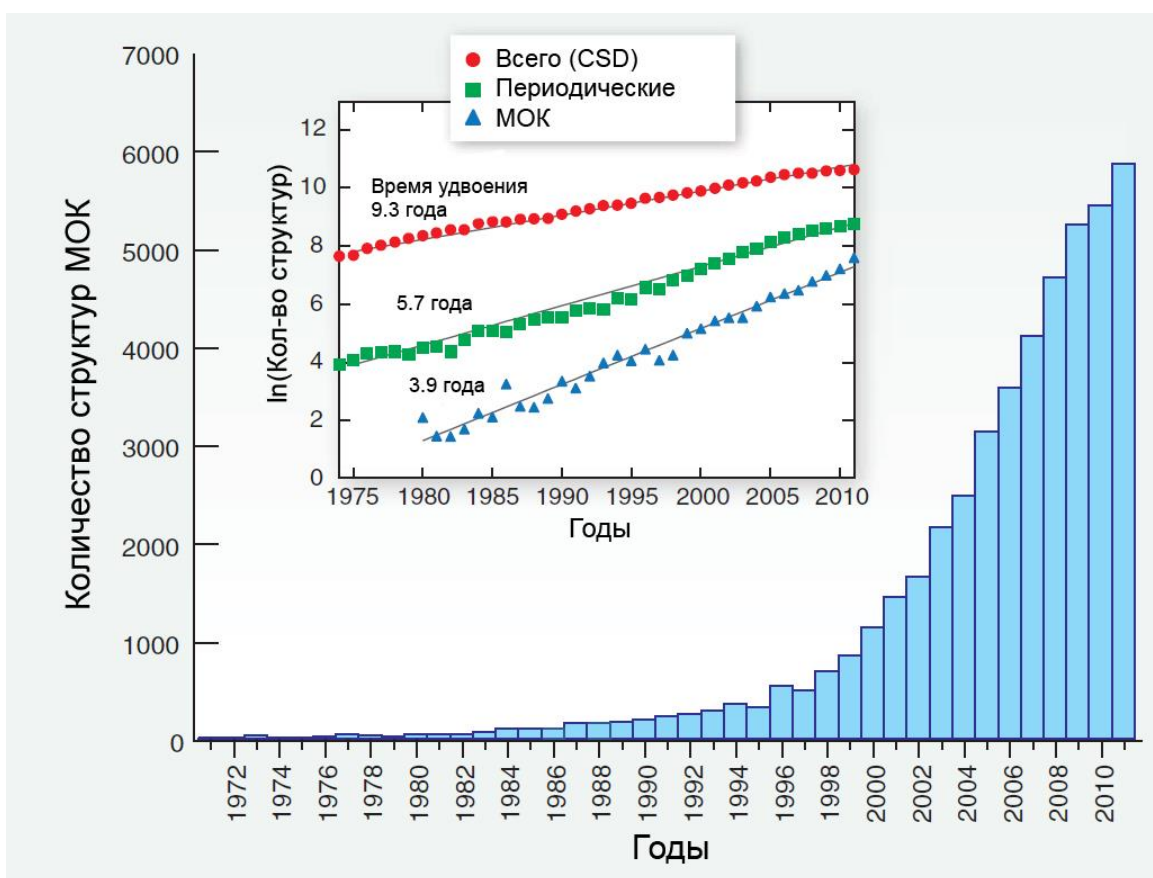
I. Введение.....	4
II. Особенности строения.....	11
III. Основные методики синтеза МОК.....	17
IV. Традиционный синтез.....	19
V. Микроволновой синтез.....	24
VI. Электрохимический.....	28
VII. Механохимический.....	29
VIII. Звукохимический.....	31
IX. Влияние растворителя, посторонних добавок, pH и температуры..	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
X. Функционализация МОК.....	32
XI. Традиционные методы анализа.....	32
XII. Дополнительные методы анализа XAFS, FTIR Simulations, UVvis, PL, RAMAN, NMR.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
XIII. Свойства и применения МОК.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
XIV. Заключение.....	53
Список использованных источников:.....	54

## I. Введение

Металлоорганические каркасные структуры (МОК) представляют собой пористые материалы с высокой площадью поверхности. Каркас МОК состоит из органических молекул – линкеров, которые связывают вторичные структурные единицы. Эти вторичные структурные единицы представляют собой ионы металлов, координированные кислородом, гораздо реже – фтором и другими неметаллами [1]. Прорыв в разработке новых материалов, обладающих высокими показателями удельного объема внутренних пор, точно заданными размерами полостей и периодической структурой наметился в 90-е годы [2-4] и связан с развитием идеи модульного синтеза материалов.

Важность данного направления отражается, в частности, в выходе специального выпуска журнала *Microporous and Mesoporous Materials*, посвященному синтезу, анализу свойств и применению МОК [5]. В выпуске были представлены как обзорные статьи [6-9], так и оригинальные исследования [10-16]. Значительное количество накопленных экспериментальных данных по МОК стало основой для обобщения фундаментальных и прикладных результатов в обзорах [9, 17-29] и монографиях [30-32].

Уникальное сочетание органических и неорганических структурных элементов позволяет получить материалы с уникальными свойствами. Так с одной стороны для МОК характерны высокая прочность структур и значительный объем пор (50% от общего объема и более). С другой стороны, выбор исходных структурных элементов позволяет варьировать такие параметры, как размеры полученных пор (увеличивать до 98 Å)[33], плотность (уменьшать до 0,126 г/см<sup>3</sup>)[34], а также величину удельной площади поверхности (вплоть до поразительных значений в 1000-10 000 м<sup>2</sup>/г)[35], что открывает новые возможности получения материалов с заданными физико-химическими свойствами. Гибкость, с которой геометрическая структура, размер и свойства могут варьироваться в МОК привела к синтезу и исследованию структуры и свойств более чем 20 000 металлоорганических каркасных структур за последнее десятилетие (Рисунок 1).



**Рис. 1.** Диаграмма, иллюстрирующая динамику развития интереса к металлоорганическим каркасным структурам. Ось абсцисс показывает год, ось ординат – количество структур МОК, зарегистрированных в базе данных CSD. Внутренний график демонстрирует общую динамику пополнения этой базы данных (красные точки) в сравнении с трехмерными структурами МОК (синие треугольники) (адаптировано из [35]).

МОК отличаются разнообразием строения, различной симметрией и размерами пор, а, следовательно, и характеристиками. Размеры пор определяются длиной углеродной цепи линкера или количеством бензольных колец в его составе, а дополнительная селективность и уникальные химические свойства пор обеспечиваются введением различных заместителей и функциональных групп в структуру линкера [36-39].

Модификация свойств МОК возможна посредством выбора соответствующих исходных компонентов. Использование такой стратегии привело к созданию материалов, обладающих как свойством селективного поглощения малых молекул [2],

так и возможностью присоединения таких крупных частиц, как фуллерены  $C_{60}$ [40] и даже белка миоглобина [33]. Стоит отметить, что важен не только выбор самих структурных элементов, но и то, каким образом они соединены. Исследование образования каркаса из структурных элементов позволило установить закономерности, позволяющие предсказывать свойства синтезируемых МОК [41].

Благодаря МОК, перед научным сообществом открываются широкие перспективы, позволяющие осуществить прорыв в науке о материалах [33, 35]. Основным направлением прогресса может стать создание таких материалов которые: (1) смогут считывать, сортировать и кодировать информацию, (2) разделены на области с различными свойствами, связанные друг с другом для общего функционирования, например, катализа параллельных реакций и (3) обладают высокой селективностью при высокой скорости процессов [35].

Благодаря своей структуре МОК обладают многообещающими свойствами для разделения газов, катализа, реакций ионного обмена, для которых обычно используются цеолиты. К настоящему времени МОК уже значительно превзошли цеолиты, как по размеру пор, так и по их общему объему. Поэтому МОК могут применяться как селективные катализаторы, в том числе, и для больших молекул, которые не проходят через поры цеолитов. Тем не менее, в связи с особенностью строения, МОК всё ещё уступают цеолитам в температурной стабильности.

**Начало.** МОК имеют огромный потенциал для очистки воздуха от токсичных газов[42]. Осаждение аммиака может происходить либо через хемосорбцию на координационно ненасыщенные активные центры, что в большинстве случаев разрушает каркасную структуру, либо через водородную связь, образованную с функциональными группами на органических линкерах. Такие механизмы удаления примесей подходят и для сульфида водорода. Диоксид серы, азота, хлор удалить гораздо сложнее, т.к. они не связываются с координационно ненасыщенными активными центрами. В этом случае следует проводить функционализацию пор МОК под каждую конкретную задачу. Для очистки водных растворов структура МОК должна быть устойчива к влаге. MIL-101 проявил способность к удалению метилоранжа [43] и ксиленолоранжа [44]. MOF-235 помимо метилоранжа оказался

способен удалять также метиленовый синий [45] с помощью электростатических взаимодействий молекул красителя и адсорбента. А MIL-100-Fe предлагается для удаления малахитового зелёного [46]. МОК с большой ёмкостью и сродством к C6–C8 углеводородам можно использовать для удаления разливов нефти. Так, F-MOF-1 с фтором способен обратимо поглощать н-гескан, циклогексан, бензин, толуол, при этом не поглощая воду при влажности близкой к 100%. Однако, следует отметить, что перед повсеместным применением МОК для фильтрации предстоит проделать большую работу в подготовке образцов. Многие МОК не переносят высоких давлений в процессе прессования гранул, когда происходит коллапс их структуры.

Работа [47] содержит обзор применений МОК в различных областях. Так, некоторые виды МОК являются подходящими для производства водорода в процессе фотокатализа [48] [49]. В ходе реакции молекула воды диссоциирует на водород и кислород. Наночастицы CdS с добавлением 0.5% Pt могут быть внедрены в нанопоры MIL-101-Cr [50]. Сам по себе материал MIL-101 не является полупроводниковым фотокатализатором. Однако, при добавлении 5% CdS скорость производства водорода возросла с нуля до 22мкмоль/ч и увеличивалась до 150мкмоль/ч при 10% добавлении CdS. Пористая структура МОК рассматривается также в качестве мембран для электролита, способной обеспечивать транспорт заряда от катода к аноду в топливных ячейках. В работах [48, 51] приведён полный список МОК с хорошей протонной проводимостью.

В современных Li-ion батарейках, работающих по принципу обратимого внедрения/извлечения лития, ёмкость катодного материала (LiCoO<sub>2</sub>) составляет 148 мА·ч/г, а ёмкость анода, сделанного из графита – 372 мА·ч/г [52]. Для увеличения ёмкости катодного материала в работе [53] рассматривается структура на основе Zn и соли муравьиной кислоты [Zn<sub>3</sub>(HCOO)<sub>6</sub>]. После нескольких циклов ёмкость активного материала стабилизировалась на значении 560 мА·ч/г. Поры МОК могут быть использованы как матрица для синтеза наночастиц оксидов металлов [54], квантовых точек [55], углеродных композитов с высокой площадью поверхности [56]. Последние особенно интересны для нового поколения аккумуляторов на основе Li-S. Однако, для того, чтобы скомпенсировать плохую электрическую проводимость серы,



требуется интегрировать высокопористый углерод в катодный материал. Именно в этом процессе нанопористый углерод из матрицы МОК после обработки играет ключевую роль. Такой обработкой может быть, например, твердотельный термолиз. В работе [57] описано получение композита в процессе термолиза МОК, содержащего кобальт в активных центрах. При этом образовывался нанокомпозит из  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с размером пор около 10 нм. Такой материал отлично подходит для электродов суперконденсаторов, позволяет получить ёмкость 150 Ф/г и обладает отличной устойчивостью при циклировании 3400 раз и токе 1 А/г.

Электронные свойства МОК можно изменять, варьируя длину молекулярных линкеров. Это особенно интересно для создания новых полупроводниковых материалов, например на основе цинка [58].

Для медицинских применений интересна возможность контролируемой адсорбции и десорбции лекарственных веществ из МОК. Изменяя свойства линкеров терефталевой кислоты МОК MIL-88-Fe авторы работы [59] смогли оптимизировать поглощение кофеина. Большая площадь поверхности позволяет использовать МОК и для газовой терапии в медицине, доставляя NO [60] в организм. В структуре МОК молекулы газа могут храниться месяцами, высвобождаясь только при воздействии воды [61]. Для применения МОК в медицине размер кристаллитов необходимо уменьшить до нескольких нанометров, что представляет определённые трудности в настоящее время. In-vivo токсичность высоких доз наночастиц трёх различных МОК на основе железа (MIL-88A, MIL-88B-4CH<sub>3</sub> и MIL-100) была исследована в работе [62] на основе изучения их распределения, метаболизма и выведения из организма. Все исследования (сыворотка, ферменты, гистология) показали низкую токсичность. МОК деградировали на составляющие, что позволило вывести из организма карбоксильные линкеры и избыток железа.

**Середина.** Возможность варьировать пористость структуры, топологию и элементный состав (отношение количества атомов Al/Si и изоморфное замещение переходных металлов в тетраэдрической позиции) сделало цеолиты и их производные в прошлые десятилетия наиболее удачными материалами для

широкого круга применений в области адсорбции и разделения газов и катализа; [61, 63-80] Однако, в настоящее время появился новый класс кристаллических пористых материалов, превосходящий цеолиты – МОК. [35, 79, 81-95] МОК отличаются от некоторых цеолитов в важных аспектах.[96, 97] Самое важное отличие МОК – ещё более широкое разнообразие и гибкость строения в сочетании с меньшими топологическими ограничениями в формировании пористых пространственных решёток. Огромное количество получаемых каждый год новых структур МОК отражает эту гибкость и повышенный интерес для их потенциальных применений. [98] Цеолиты ограничены тетраэдрическими группами, в то время как неорганические вторичные структурные единицы МОК могут представлять собой как единственный металлический атом, более или менее сложный металлический кластер, так и одно-, двух- или трёхмерные расширенные неорганические подструктуры. Следуя недавней классификации, предложенной Tranchmantange и др [99], координация неорганических вторичных структурных единиц может варьироваться в пределах от 3 до 66. Помимо этого, вторичные структурные единицы могут быть связаны различными типами органических линкеров, открывая возможность синтезировать изоретикулярные каркасы, как, например, IRMOF-1/IRMOF-16[100] или UiO-66/UiO-68[101-103].

Несмотря на то, что промышленное применение МОК всё ещё ограничивается несколькими примерами [104, 105], прогнозируется, что этот новый класс материалов будет играть важную роль в ближайшем будущем в таких областях как разделением и очищение газов [42, 106-119], в частности, при разделении CO<sub>2</sub> при условиях близким к нормальным для улучшения биогазов [120-122], разделения жидких фаз [116, 123-127], адсорбции и хранения газов [100, 103, 128-149], материалов для тепловых насосов [148], материалов для adsorbent-based chillers [148], материалов для поглощения и

нейтрализации токсичных газов и испарений [150], для адресной доставки лекарственных препаратов [151-153] оптических и люминесцентных материалов [154-163], магнитных материалов [164-167], твердотельных ионных проводников [168, 169], протонных проводников [148, 170], полупроводников [171], материалов для электронных и оптоэлектронных устройств [172], сенсоров [163, 172-174], катализаторов [13, 173, 175-214] и фотокатализаторов [215, 216].

Функционализация МОК остаётся одной из наиболее актуальных проблем в сообществе МОК [21, 24, 37-39, 92, 173, 182, 185, 210, 215, 217-239] даже более актуальной, нежели оптимизация существующих методов синтеза для создания новых структур. Действительно, для металлических позиций МОК существование не более одной координационной вакансии (и то, после удаления растворителя), сужает возможности применений МОК, например, в катализе, где требуется не менее двух координационных вакансий.

**Внимательно перевести то, что ниже.**

Функционализации МОК проводится двумя основными методами:

- использование содержащих функционализированные группы линкеров при синтезе МОК [92, 210, 239]

- проведение функционализации МОК после синтеза [24, 37, 225, 226, 228, 231, 233, 236-238, 240]. Данный метод может быть выполнен либо введя ковалентные присоединения к органическому линкеру, либо прививка органической молекулы металлических участках путем координационной вакансии, созданной после ликвидации растворителя [192]

Также в свежих работах описаны примеры намеренно индуцированных дефектов в структуре МОК Guillerm, 2014 #2056} [241-243], ясно показывающих, что существуют значительные преимущества для увеличения размеров пор МОК в

There are in the recent literature examples of intentionally induced framework defectively[241-244] clearly showing that there are relevant advantages to increasing the pore size of MOFs into the mesoporous regime, creating supramolecular entities, where the larger pores can permit accelerated adsorption kinetics due to improved mass transport, with enhanced accessibility and overall storage capacity for large molecules for adsorption and catalytic purposes.

**Конец.**

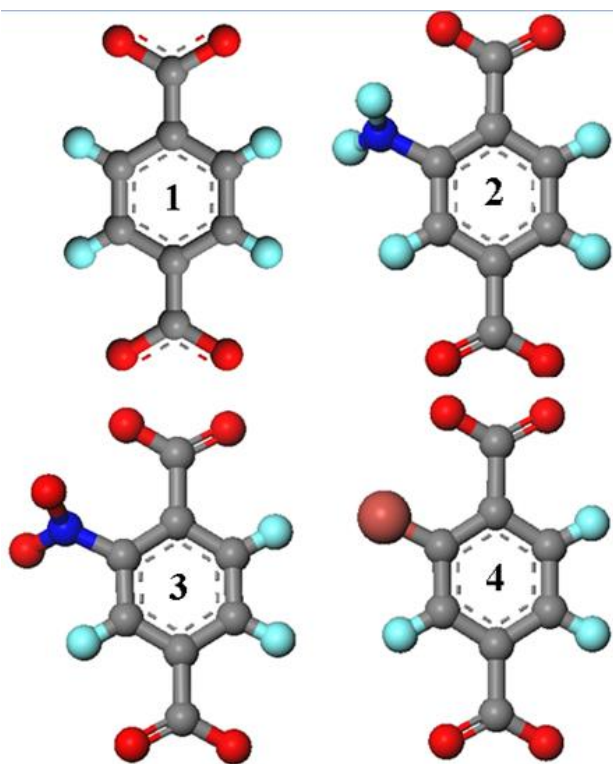
## II. Особенности строения

За последние двадцать лет было описано большое количество материалов, содержащих металлические ионы, связанные органическими линкерами. Этим соединениям давали различные названия: металло-органические каркасные структуры [3], координационные полимеры (coordination polymer) [245], [246], гибридные органо-неорганические материалы [247] и органические аналоги цеолитов [248]. Были попытки систематизировать и раскрыть определения, используемые в данной области [9, 96, 249]. Координационные полимеры - одно из наиболее расплывчатых определений, которое обозначает наличие металлических и лигандных мономеров, связанных по донорно-акцепторному механизму, но не уточняет структуры или морфологии соединения [9].

Термин «пористые структуры» или «открытые структуры» (каркасы) подразумевает, что разупорядоченные несвязанные молекулы растворителя могут проходить через полости чётко определённой структуры (каркаса), и имеют возможность легко покинуть МОК. Кроме того, металлоорганические каркасные структуры должны обладать прочными связями, которые обеспечивают жесткость образующегося каркаса с четко определенной геометрией, а соединяющие структурные элементы должны предусматривать возможность замены при

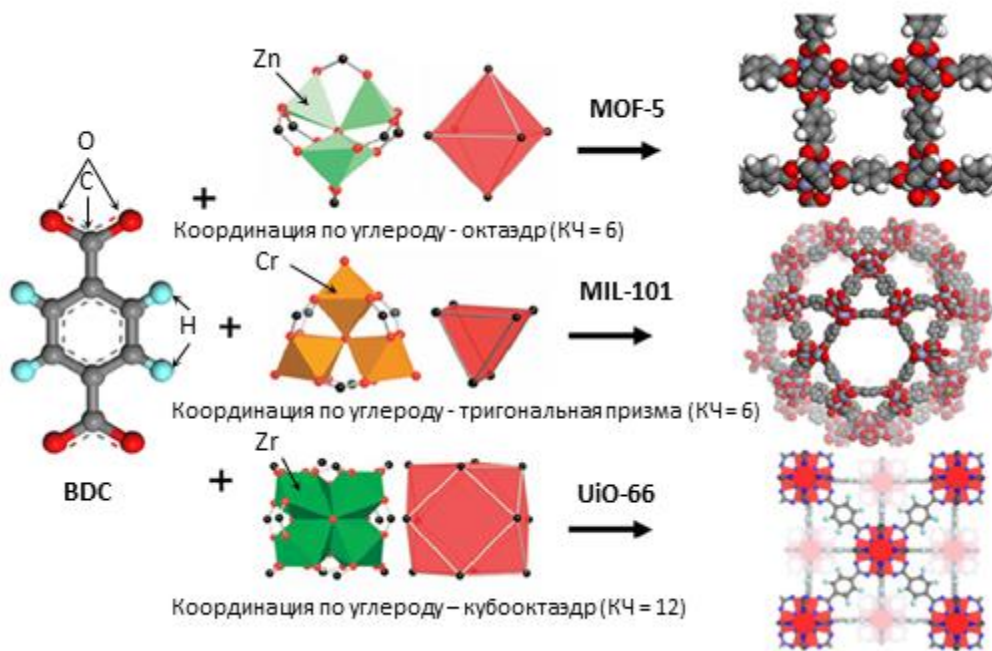
органическом синтезе [9]. Иначе говоря, эти объекты должны обладать ярко выраженной кристаллической структурой, что является важным критерием для установления чёткой взаимосвязи между строением и свойствами. В результате анализа большого количества структур и свойств МОК были получены принципы, позволяющие собирать каркасные структуры с желаемыми свойствами [41].

В составе металлоорганических каркасных структур можно выделить две составляющие: кластеры металлов и органические молекулы, соединяющие их друг с другом и образующие периодические пористые структуры. Различные сочетания этих структурных элементов позволяют получать огромное число металлоорганических каркасных структур. Так к 2007 году в Кембриджской Структурной базе данных (CSD) был зарегистрирован 131 вариант геометрии вторичных структурных единиц [99](рисунок 1).



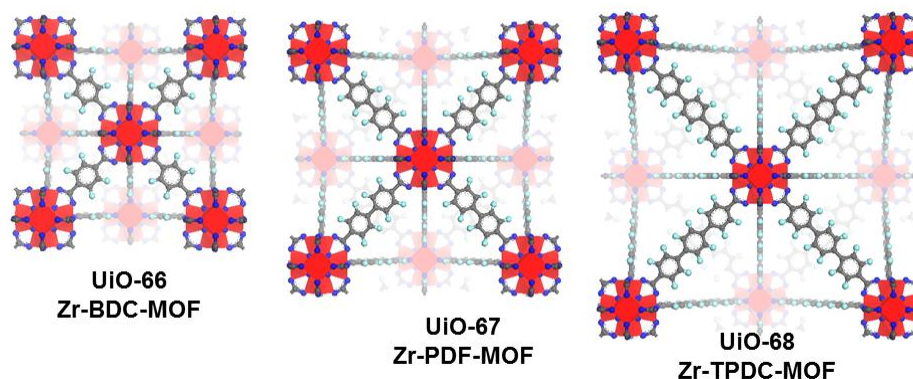
**Рис. 2.** Модели молекул линкеров. Серые сферы – С, голубые – Н, красные – О, синие – N, светло-красная – Br. 1 – BDC ( $C_6H_4(COO)_2^{2-}$ ), 2 –  $NH_2BDC$ , 3 –  $NO_2BDC$ , 4 –  $BrBDC$ .

Кроме того в каждом варианте геометрии возможна замена центрального атома металла. Так, если взять за основу один и тот же линкер – терефталевую кислоту – и заменять вторичные структурные единицы, то можно получить совершенно разные МОК (Рисунок 3)



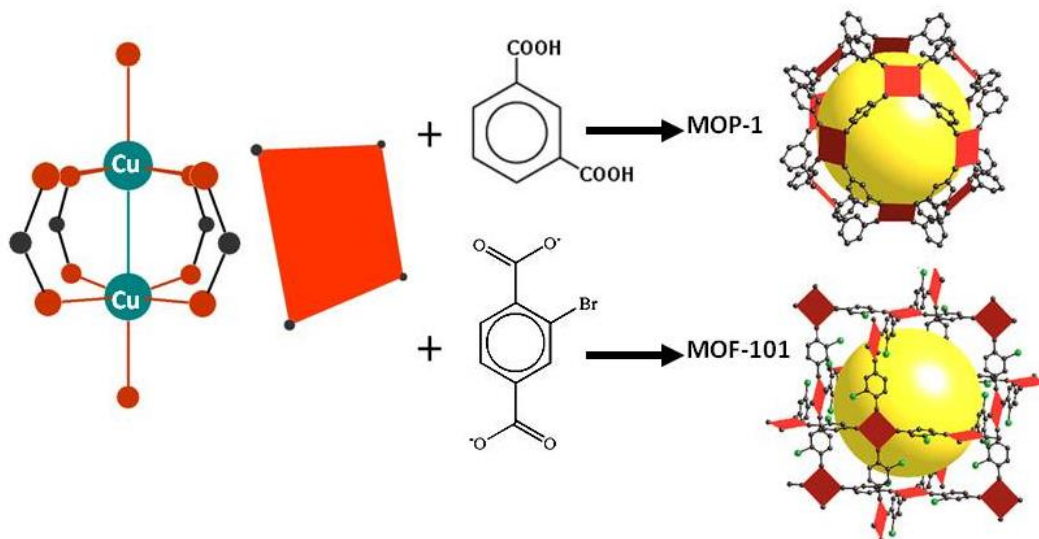
**Рис. 2.** Возможные варианты формирования МОК с помощью терефталевой кислоты (BDC) в качестве линкера. Полиэдрами показана координация атомов металла во вторичных структурных единицах – справа показана форма окружения кислородом, слева - углеродом (адаптировано из [36]).

Вторичные структурные единицы, в свою очередь, могут быть объединены в каркасную структуру посредством различных линкеров. При этом возможны два варианта выбора линкера – с сохранением исходной симметрии, но с изменением параметров элементарной ячейки за счет удлинения углеродной цепи (Рисунок 4), или с изменением симметрии за счет изменения взаимного расположения функциональных групп (Рисунок 5).



**Рис. 3** Сохранение исходной симметрии при увеличении углеродной цепи линкера.

Линкер в UiO-66 – терефталевая кислота, в UiO-67 – 4, 4' дифенил дикарбоновая кислота, UiO-68 – трифенил дикарбоновая кислота.[250]

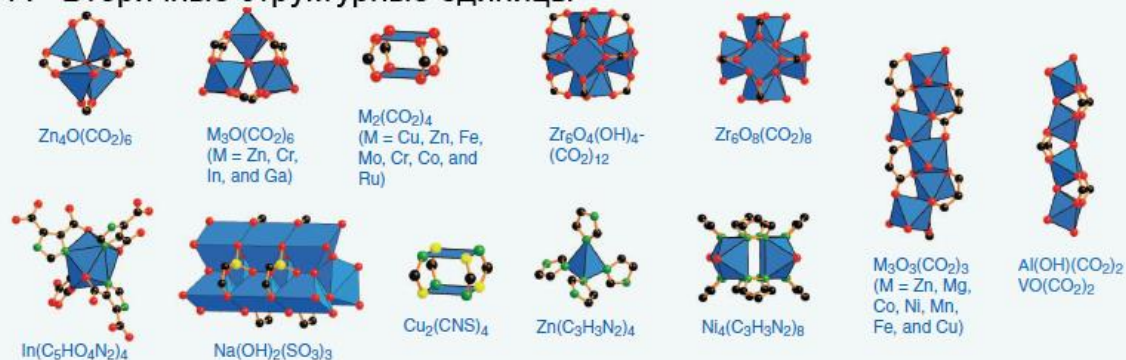


**Рис. 5** Примеры разной геометрии МОК при изменении взаимного расположения заместителей в молекуле линкера. В шаростержневой модели вторичной структурной единицы первая координационная сфера меди – кислород, вторая – углерод. MOP-1 -  $\text{Cu}_{24}(\text{m}-$

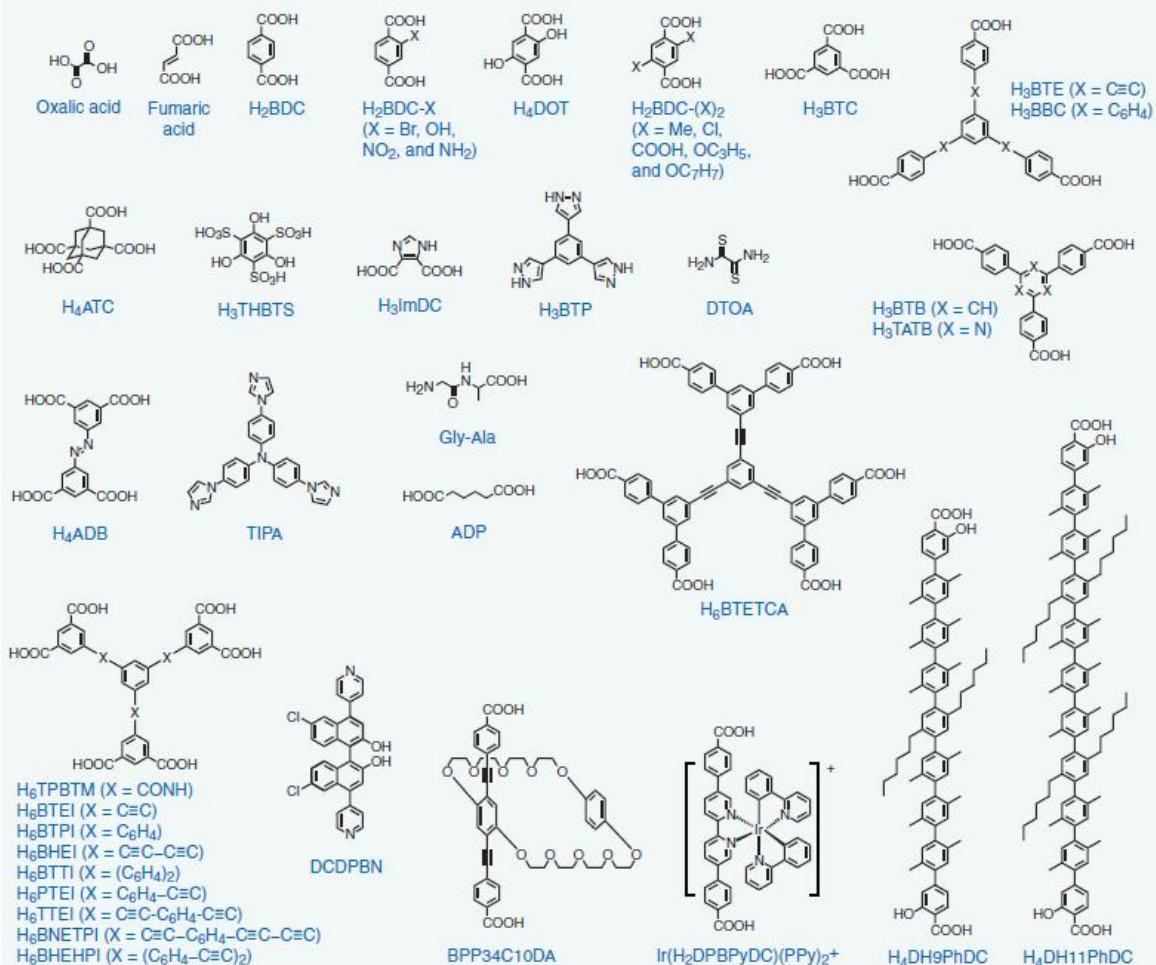


BDC)<sub>24</sub>(DMF)<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> [251] MOF-101 - Cu<sub>2</sub>[o-Br-BDC]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> [252]. Модели MOP-1 и MOF-101 адаптированы из [253]

### А - Вторичные структурные единицы



### Б - Органические линкеры





**Рис. 4.** Часть А – неорганические кластеры металлов, часть Б – органические линкеры. Цветовые обозначения в части А: черные сферы – С, красные – О, зеленые – N, желтые – S, розовые – Р, светло-зеленые – Cl, голубые полиэдры демонстрируют координацию металлов (рисунок взят из [35]).

Один из первых полученных МОК, MOF-5, состоит из группировок тетраэдрически окруженного кислородом цинка, которые находятся в узлах кубической решетки и соединяются между собой линкерами – депротонированной терефталевой кислотой. Удлиняя углеродную цепочку линкера с сохранением исходной топологии можно получить ряд структур, имеющих сходное строение и симметрию, но отличающихся размером пор. Члены такого структурного ряда, как правило, обозначают кодом IRMOF с номером.

Другое большое семейство металлоорганических каркасных структур имеет топологию цеолитов. Ионы металла (Fe, Co, Cu, Zn и др.) окружены кислородным тетраэдром и соединены через имидазольное кольцо, которое может иметь в составе различные функциональные группы. Такие МОК обозначают аббревиатурой ZIF (Zeolite Imidazolate Framework) с номером.

Многие МОК объединяют в классы с одинаковым буквенным обозначением не по схожести строения (как в приведенных выше примерах), а по месту открытия. Такими классами являются, например, MIL (Materials of Institut Lavoisier), TUDMOF (Technical University of Dresden Metal-Organic Framework), DUT (Dresden University of Technology).

В отличие от органических полимеров, в которых эксплуатационные, физические и оптические свойства в первую очередь определяются свойствами и концентрацией мономеров, в металлоорганических каркасных структурах именно связность структурных элементов в каркасе в большей степени определяет свойства [41]. Таким образом, синтез МОК предполагает не только выбор структурных элементов каркаса, но и особую организацию элементов в твердой фазе.

### III. Основные методики синтеза МОК

В литературе описан целый ряд способов получения МОК. К основным относятся:

- 1) традиционный синтез (включая сольвотермальный)
- 2) микроволновой
- 3) электрохимический
- 4) механохимический
- 5) звукохимический

МОК обычно кристаллизуются из раствора. Вода и особенно органические растворители заполняют поры вместе с остатками непрореагировавших веществ. Вообще, с точки зрения термодинамики более стабильными являются плотные структуры. Поэтому внедрение посторонних молекул в пористую структуру, а также формирование неорганических узлов играют ключевую роль в синтезе МОК.

Важным этапом является постсинтетическая обработка МОК – очистка и активация. Для каталитического применения МОК этап очистки особенно важен, так как примеси побочных продуктов реакции могут имитировать каталитическую активность и значительно уменьшить возможности абсорбции. Обычно очистку проводят обработкой растворителем, часто при повышенной температуре. Активация материала подразумевает освобождение пор, что часто является непростой задачей, так как удаление включений из пористой структуры нагреванием может привести к разрушению - «схлопыванию» - каркаса, особенно если присутствуют достаточно прочные связи между гостевыми молекулами и остовом или если для удаления включений требуется высокая температура. Существует ряд методов, упрощающих активацию МОК. Наиболее распространенным является замена растворителя на более летучий, что позволяет снизить температуру обработки [30].

Прежде чем приступить к описанию различных методов получения МОК, следует особенно отметить важность воспроизводимости результатов синтеза. Вследствие сложной структуры, наличия пор и органических составляющих от синтеза к синтезу

могут наблюдаться не только некоторые отклонения от идеальной модели вещества, но и изменения в строении, а следовательно и в свойствах аналогичных образцов. Подобные изменения свойств (в частности термическая стабильность) от соотношения исходных компонентов (Zr:BDC:DMF) и температуры синтеза исследованы в работе [243] на примере UiO-66. Другим примером подобного исследования является работа [254], в которой исследуется зависимость строения и свойств MOF-5 от изменения условий синтеза и последующей обработке готовых образцов.

На формирование металлоорганических каркасных структур оказывают большое влияние выбор растворителя, дополнительные добавки.

В работе Li [4] при синтезе MOF-5 было установлено, что добавка триэтиламина увеличивает значение pH, что, в свою очередь, способствует депротонизации H<sub>2</sub>BDC и ее реакции с нитратом цинка.

Кроме того, в этой же работе [4] использовалась добавка небольшого количества перекиси водорода. Это облегчало формирование ионов O<sup>2-</sup>, которые являются центрами вторичных метало-кислородных кластеров.

В работе Viemmi [255] исследуется влияние различных источников цинка, растворителей и значений pH на возможность сольвотермального получения MOF-5 и HKUST-1. Было замечено, что при использовании ацетатов меди и цинка, соответственно были получены более мелкие кристаллы. Авторы объясняют это изменением скорости зародышеобразования в процессе кристаллизации. Кроме того, в отличие от MOF-5 изменение кислотности среды в результате использования ацетата при синтезе HKUST-1 приводит к образованию неизвестной примесной фазы. При использовании хлоридов не было получено никаких твердых продуктов ни в одной из систем. Это объясняется различиями в растворимости хлоридов и других солей, а кроме того склонностью хлорид-ионов к комплексообразованию. Также было отмечено, что особое влияние имеет примесь ароматических углеводородов в растворителе. А именно уменьшение полярности реакционной среды ведет к уменьшению выхода MOF-5 (и увеличению примеси неизвестной фазы). С другой стороны, при использовании оксида цинка фаза MOF-5 образуется при любом

соотношении растворителей. Дополнительное введение ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  или  $\text{OH}^-$  ведет к формированию двух разных составов. В первом случае получается  $(\text{H}_2\text{NEt}_2)_2[\text{Zn}_3\text{BDC}]_4$ , а во втором –  $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{BDC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В отношении HKUST-1 были оптимизированы условия синтеза фазы, свободной от примеси оксида меди и была изучена зависимость влияния концентрации исходных компонентов на морфологию и размер получаемых кристаллов.

В работе Tranchemontagne [256] было экспериментально доказано, что при использовании в качестве источника цинка ацетата цинка, дополнительно подщелачивать реакционную среду не нужно.

#### **IV. Традиционный синтез**

Традиционный синтез можно разделить на сольвоотермальный и несольвоотермальный. Термин «сольвоотермальный» подразумевает использование любого растворителя и является более общим по отношению к термину «гидротермальный», применяемому в том случае, если растворителем является вода. Несольвоотермальный синтез происходит ниже температуры кипения растворителя в открытых сосудах при атмосферном давлении, а сольвоотермальный осуществляется при температуре кипения растворителя или выше нее в специальных закрытых химических реакторах при повышенном давлении, обусловленном парами растворителя или искусственно нагнетаемом насосом.

Несольвоотермальный метод синтеза не требует сложного оборудования и может происходить как при комнатной температуре, так и при нагревании. Обычная схема такого синтеза включает следующие этапы:

- выбор соли – источника металла,
- выбор формы органического линкера,
- выбор растворителя,
- подбор значения pH и температуры, обеспечивающие лучший выход МОК.

Следует отметить, что для образования осадка концентрации реагентов должны быть подобраны таким образом, чтобы достигались условия образования зародышей. Обычно этому способствует повышение температуры и испарение растворителя. Кроме того градиента концентраций можно достичь при медленном охлаждении раствора, при расслоении растворителей или медленной диффузии одного из реагентов [25].

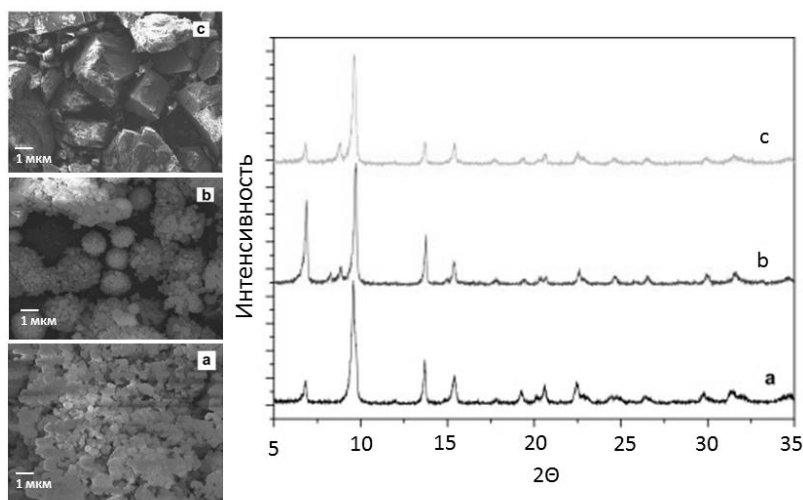
Таким способом были получены многие известные металлоорганические каркасные структуры. В частности, простым смешиванием растворов без нагревания были получены MOF-5 [4], [257], MOF-74, MOF-177 [256], ZIF-8 [258]. В работе Cravillon и др. [259] была изложена модифицированная методика синтеза структуры ZIF-8 – изменив соотношение компонентов авторам удалось получить чистый продукт без нагревания, избыточного давления, ультразвука или микроволнового излучения [259].

В работе Huang и др. [260] градиента концентраций при синтезе структур типа ZIF достигали расслоением компонентов. Производные имидазола растворяли в метаноле и осторожно не смешивая наливали на раствор  $Zn(OH)_2$  в 25% аммиаке.

Сольвотермальный синтез позволяет получить более высокий выход и лучшую кристалличность продукта. За счет повышенного давления появляется возможность нагревать растворитель выше температуры кипения (при давлении в 1 атм.), что в свою очередь увеличивает растворимость участвующих в реакции солей и скорость протекания реакций. Кроме того, медленная кристаллизация из раствора обеспечивает формирование правильных крупных кристаллов обеспечивающих высокую внутреннюю площадь поверхности образующегося соединения. К достоинствам данной методики следует отнести также возможность полностью контролировать условия синтеза в течение длительного времени, что позволяет разрабатывать воспроизводимые методики. Однако для сольвотермального синтеза необходимо специальное оборудование (автоклавы или закрытые емкости, выдерживающие повышенное давление), кроме того надо учитывать длительность процесса (синтез может продолжаться до нескольких недель и даже месяцев).

Так в работе [261] MOF-5 был получен с использованием реактора и без него.

Рисунок 5 демонстрирует разную степень кристалличности образцов.



**Рис. 5.** Фотографии MOF-5, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа и профили порошковой дифракции. а – прямое смешивание с триэтиламином, б – его медленное введение, с – сольвотермальный метод (рисунок взят из [261]).

Кроме того, авторы отмечают, что в случае сольвотермального синтеза удалось получить образцы с большей пористостью. Площадь поверхности (определенная методом Brunauer-Stephen-Emmett (BET)[262]) в случае сольвотермального синтеза составила  $839 \text{ м}^2/\text{г}$ , а при несольвотермальном методе –  $500,8 \text{ м}^2/\text{г}$ . Кроме того при использовании сольвотермального метода синтеза нет необходимости в дополнительном подщелачивании раствора с помощью триэтиламина.

Сходным способом был получен МОК  $\text{UiO-67 } \text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}$ , с температурой разложения  $540 \text{ }^\circ\text{C}$  (один из самых высоких показателей температурной стабильности) {Cavka, 2008 #136}. Для синтеза использовали  $\text{ZrCl}_4$  и терефталевую кислоту в растворе ДМФА. Эту смесь нагревали в закрытом сосуде при  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  24 часа.

Сольвотермальным методом был получен целый ряд структур с морфологией цеолитов с цинком (ZIF-1-4, -6-8, -10, -11) и с кобальтом (ZIF -9, -12) и с производными имидазола в качестве линкера {Kyo Sung Park, 2006 #57}. Ряд MOF с

общим названием MIL (Materials of Institut Lavoisier) был получен в Версале в институте Лавуазье. Для удобства данные о синтезе этих веществ приведены Таблице 1.

ТАБЛИЦА 1. Металлоорганические каркасные структуры MIL				
Название	формула	исходные вещества	условия гидротермального синтеза	
			температура, °С	время, ч
MIL-64 [263]	$(Al_{10}(PO_4)_4(HPO_4)_6F_9(H_2O)_4 \cdot OH \cdot 4N_2C_3H_{12})$	$Al(OH)_3$ , $H_3PO_4$ , HF, 1,3-диаминопропан $H_2N(CH_2)_3NH_2$	180	720
MIL-69 [264]	$Al(OH)(O_2C-C_{10}H_6-CO_2) \cdot H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ , нафталин-2,6-дикарбоновая кислота $HO_2C-C_{10}H_6-CO_2H$ , KOH	210	16
MIL-74 [265]	$M_3A_{16}(PO_4)_{12} \cdot 4 N_4C_6H_{18} \cdot 17H_2O$ (M = Mg, Mn, Co)	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ / $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ / $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , $Al(OH)_3$ , $H_3PO_4$ , 2,2,2'-триаминотриэтиамин $N_4C_6H_{18}$	180	36
MIL-116	$(M_2(OH)_2[C_{12}O_{12}H_2] \cdot 2H_2O)$ (M= $Al^{3+}$ , $Ga^{3+}$ )	$M(NO_3)_3$ ( M= $Al^{3+}$ , $Ga^{3+}$ или $In^{3+}$ ),	210	24

[266]	или $\text{In}^{3+}$ )	бензолгексакарбоновая кислота $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$		
MIL- 122 [267]	$\text{M}_2(\text{OH})_2[\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_8]$ (M=Al, Ga, In)	$\text{M}(\text{NO}_3)_3$ ( M= $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Ga}^{3+}$ или $\text{In}^{3+}$ ), нафталин-1,4,5,8- тетракарбоновая кислота $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8$	210	24
MIL- 37 [268]	$\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_3\text{P}-$ $(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{H})$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3- фосфонопропионовая кислота $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_2-$ $\text{CO}_2\text{H}$ , NaOH	170	24
MIL- 38 [269]	$\text{Fe}^{2+}_3$ $(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_3\text{P}-$ $(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{H})_2$	Fe, карбоксиэтилфосфоновая кислота $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_2-$ $\text{CO}_2\text{H}$ , NaOH	170	48
MIL- 49 [270]	$\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_3\text{P}-$ $(\text{CH}_2)-\text{CO}_2)$	Fe, карбоксиметилфосфоновая кислота $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ , NaOH	170	48
MIL- 65 [271]	$[\text{Fe}^{2+}_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_9\text{O}_6\text{H}_3)_2$ $\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	Fe, $\text{VCl}_3$ , $\text{H}_3\text{BTC}$ , NaOH	180	48
MIL- 82 [272]	$[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2)_2$ $(\text{CO}_2\text{H})_2] \cdot 0.88\text{H}_2\text{O}]$	$\text{FeCl}_2$ , HF, пиромеллитовая кислота $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_4$	200	48

Стоит отметить, что изменяя условия синтеза можно получить продукты с различной структурой. Так в 1998 году в работе [3] в ходе несольвотермальной



реакции между нитратом цинка и терефталевой кислотой был получен слоистый полимер с формулой  $Zn(BDC)(DMF)(H_2O)$ , годом позднее эта же группа исследователей получила трехмерную каркасную структуру с кубической симметрией [4].

## V. Микроволновый синтез

Микроволновое (МВ) излучение – это электромагнитное излучение с частотой от 300 до 300 000 МГц. Из двух составляющих микроволнового излучения – электрической и магнитной – обычно на синтез веществ влияет только первая [273]. Энергии микроволнового излучения (0.037 Ккал/моль) недостаточно для разрыва химических связей в обычных органических веществах [273]. Существуют два основных вида воздействия МВ излучения на вещество, приводящих к разогреву: воздействие на полярные молекулы и воздействие на свободные ионы. В обоих случаях полярные молекулы и ионы пытаются ориентироваться относительно постоянно меняющегося поля. В растворе электролита возникает ток, а соответственно и разогрев за счет сопротивления. В случае полярных молекул, например, воды, сопротивление обусловлено наличием водородных связей, которые не дают диполям свободно переориентироваться относительно меняющегося поля. Существует множество факторов, влияющих на эффективность такого нагрева, таких как величина дипольного момента полярной молекулы, возможность ее свободного вращения и т.д. Так, например, если сравнить воздействие МВ излучения на воду в различных агрегатных состояниях, то наиболее эффективным оно окажется в жидком состоянии. В состоянии пара влияние МВ излучения слабое из-за отсутствия водородных связей между молекулами воды, а соответственно отсутствия разогрева за счет сопротивления, а также из-за низкой концентрации молекул. В твердом состоянии МВ излучение неэффективно - из-за невозможности переориентации молекул прочно связанных в кристаллическую решетку льда [274].

Из многочисленных экспериментов видно, что микроволновое излучение помогает существенно сократить время синтеза, однако увеличение скорости реакций нельзя

объяснить только быстрым разогревом. Рассмотрим протекание стандартной химической реакции. Для того чтобы два вещества прореагировали им необходимо сообщить энергию достаточную для преодоления энергетического барьера (энергия активации) и, кроме того, необходима правильная геометрическая ориентация взаимодействующих веществ друг относительно друга. Микроволновое излучение не изменяет энергии активации (которая является константой для каждой реакции), однако передает импульс, необходимый для преодоления энергетического барьера. В результате реакция завершается быстрее, чем при традиционном нагревании. Следует отметить еще один важный фактор, обеспечивающий увеличение скорости протекания химических реакций и повышение выхода продуктов. Период колебаний микроволнового излучения, за который система получает энергию составляет  $10^{-9}$  с. Время, требующееся на переход молекулы, получившей эту энергию, из возбужденного состояния в равновесное примерно  $10^{-5}$  с. Таким образом, микроволновое излучение сообщает энергию молекуле быстрее, чем она успевает ее передать в среду и, соответственно, система постоянно находится в неравновесном состоянии и имеет повышенную реакционную способность [273].

При любом синтезе МОК выбор растворителя играет важную роль. Но при использовании микроволнового излучения к нему предъявляются новые специфические требования. Растворитель должен быть восприимчив к микроволновому воздействию и обеспечивать переход электромагнитной энергии в тепловую. Для числовой характеристики этой способности используют тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta = \epsilon'' / \epsilon'$ , где  $\epsilon''$  – диэлектрические потери,  $\epsilon'$  – относительная диэлектрическая проницаемость [273]. Чем больше тангенс угла диэлектрических потерь, тем эффективнее растворитель трансформирует МВ излучение в тепло. Тангенсы угла диэлектрических потерь для наиболее распространённых растворителей приведены в таблице 2.

Таблица 2. Тангенс угла диэлектрических потерь некоторых распространённых растворителей (комнатная температура, 2450 МГц) [273]

растворитель	$\text{tg}\delta$	растворитель	$\text{tg}\delta$	растворитель	$\text{tg}\delta$
--------------	-------------------	--------------	-------------------	--------------	-------------------

этиленгликоль	1,350	метанол	0,659	ацетонитрил	0,062
этанол	0,941	уксусная кислота	0,174	ацетон	0,054
ДМСО	0,825	ДМФА	0,161	ТГФ	0,047
2-пропанол	0,799	вода	0,123	дихлорметан	0,042
1-пропанол	0,757	хлорбензол	0,101	толуол	0,040
муравьиная кислота	0,722	хлороформ	0,091	гексан	0,020

Также нужно учитывать глубину проникновения МВ излучения в диэлектрический материал. Она обозначается  $D_p$  и может быть вычислена по формуле:

$$D_p = \frac{\lambda}{4\pi} \left[ \frac{2}{\epsilon' \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right)^2} - 1 \right)} \right]^{1/2}$$

Так как и диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери зависят от температуры, то и глубина проникновения также будет зависеть от температуры. А именно, с увеличением температуры она увеличивается [274]. Так например для воды при 25°C глубина проникновения составляет 1,8 см. Соответственно, для эффективного нагрева в микроволновой печи необходимо или использовать контейнеры подходящего объема или дополнительно перемешивать нагреваемый образец.

Еще одной особенностью нагревания с использованием микроволнового излучения является некоторое повышение точки кипения растворителя по сравнению с обычным нагреванием. То есть при достижении температуры кипения, а обычно и выше нее, раствор не кипит, а находится в метастабильном состоянии. Этот феномен можно объяснить тем, что раствор может закипеть только при контакте с собственным паром. Обычно, кроме области на верхней границе с воздухом, подобные контакты формируются в неровностях стекла (или другого материала сосуда), которые не могут быть смочены растворителем. Таким образом, на этих участках образуются межфазные границы - жидкий растворитель/пар и именно на этих участках

появляются зародыши пузырьков. Однако при использовании микроволнового излучения, стенки сосуда – это самые холодные участки системы, а значит единственный возможный контакт растворителя с паром – небольшой участок на границе с воздухом, образование зародышей пузырьков затруднено, и раствор перегревается без начала кипения [274].

Микроволновое излучение для синтеза MOF впервые было применено в 2005 году [275]. С помощью этой методики авторам удалось сократить время синтеза MIL-100 с 96 часов [276] до 4 часов. В этих работах MIL-100 получали из металлического хрома,  $\text{H}_3\text{BTC}$  и водного раствора плавиковой кислоты. После того как все реагенты были смешаны их поместили в автоклав и медленно нагрели до  $220^\circ\text{C}$ , используя традиционный электрический нагрев в работе [276] и микроволновое излучение в работе [275]. В последнем случае MIL-100 был получен уже после 1 часа, однако примесь металлического хрома пропала только после 4 часов нагрева. Следует отметить, что при уменьшении времени синтеза в 24 раза авторам удалось сохранить такой же выход продукта, как и при традиционном гидротермальном синтезе. А изоструктурный аналог с железом вместо хрома удалось получить уже после 30 минут микроволнового облучения [277].

В 2007 г. используя микроволновое излучение получили MIL-101 ( $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]_3$ ), с терефталатом в качестве линкера. При этом варьируя время нагрева от одной до 60 минут, установили, что при слишком продолжительном облучении (60 минут и выше) появляется примесная фаза [278]. Четырьмя годами позже было опубликовано исследование о влиянии методов и условий синтеза на размер частиц MIL-101. При этом авторы показали, что при микроволновом облучении в течение 15 минут формируются кристаллы размером 50 нм с достаточно хорошим выходом [279]. Изоструктурное соединение с железом вместо хрома впервые было получено микроволновой обработкой растворов хлорида железа  $\text{FeCl}_3$  и терефталевой кислоты в ДМФА в течение 10 минут [279]. В работе [277] было получено родственное соединение Fe-MIL-101- $\text{NH}_2$ , где в качестве линкера выступает аминотерефталевая кислота. Синтез проходил в микроволновой печи в течение 5 минут, в результате чего были получены кристаллы размером около 200 нм.

В работе [280] приведен случай влияния условий синтеза, а именно температуры и метода нагревания, на структуру МОК. Авторы описывают синтез металлоорганического каркасного соединения с общей формулой  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . Так, при 120 °С была получена фаза состава  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ , а при 170 °С с использованием микроволнового излучения – фаза состава  $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## VI. Электрохимический синтез

Основной идеей электрохимического синтеза МОК является введение ионов металла не посредством раствора соответствующей соли или образования этих ионов в ходе реакции металла с кислотой, а в результате электрохимического процесса. А именно, ионы металла поставляются в реакционную среду, содержащую растворенные молекулы линкера и электролит, за счет растворения анода. Это позволяет избежать образования анионов в ходе реакции и делает возможным запуск постоянного процесса, что важно для перехода к производству относительно крупных количеств МОК [25].

Для предотвращения оседания катионов металла на катоде используют протонные растворители, однако в ходе электрохимического процесса может выделяться водород. С другой стороны, такие компоненты, как акрилонитрил, акриловый или малеиновый эфиры восстанавливаются в первую очередь и небольшое их количество позволяет избежать этой проблемы.

Впервые электрохимический способ синтеза МОК (Cu-BTC-MOF) был использован в 2005 [281]. Медные листы толщиной 5 мм использовали в качестве растворяющегося анода, который погрузили в раствор  $\text{H}_3\text{BTC}$  в метаноле вместе с медными катодами. Через 150 минут после подачи напряжения сформировался зелено-голубой осадок.

Несколько модифицированный метод был предложен в работе [282]. Авторы сравнили гидротермальный способ получения HKUST-1, традиционный негидротермальный и электрохимический. Во всех случаях была получена фаза  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  с сопоставимой площадью поверхности и объемом пор.

Стоит особенно отметить, что таким способом можно получать как порошки так и пленки. Так в [283] тонкий слой HKUST-1 был осажден электрохимически на медную сетчатую подложку, использованную в качестве анода.

## VII. Механохимический

Механохимия описывает реакции обычно между твердыми веществами, которые инициируются с помощью механической энергии, например при перемоле в шаровых мельницах. Это направление синтеза стало особенно популярно, так как такая методика позволяет быстро и с высоким выходом проводить реакции в твердом состоянии без растворителя или с небольшим его количеством. В настоящее время нет единой теории, объясняющей физико-химические процессы, происходящие при механохимических реакциях. Наиболее распространенные – модель горячей точки и «магма-плазма». Первая модель берет за основу контакт двух твердых поверхностей при механохимическом взаимодействии. Локальные деформации поверхности пластичных материалов площадью около  $1 \text{ мкм}^2$  приводят к резкому возрастанию температуры (более  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) на короткий промежуток времени ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  с) в пределах этой деформации. Для хрупких материалов рассматриваются несколько другие процессы, приводящие к локальному разогреву. А именно формирование горячих точек на концах распространяющихся трещин.

Модель «магма-плазма» рассматривает процессы, происходящие непосредственно в точках соударения. Согласно этой модели в таких точках локальная температура может превышать  $10^4 \text{ }^\circ\text{C}$  в следствие мгновенного формирования плазмы и выброса большого количества энергии, в том числе и свободных электронов[284]. Казалось бы, эти теории не применимы к механохимическому синтезу МОК, так как столь высокие температуры привели бы к разложению исходных органических компонентов и образуемого продукта. Однако строго локальный характер таких всплесков температуры, а также крайне малая их продолжительность, могут приводить не к деградации измельчаемых компонентов, а к инициации реакций между ними.

Присутствие жидкого компонента в ходе механохимической реакции позволяет получить ряд дополнительных преимуществ. Среди них можно выделить облегчение процессов кристаллизации, более высокую кристалличность продукта реакции, повышение выхода целевого продукта за счет увеличения мобильности реагирующих веществ.

Кроме того, очевидно, что постоянный процесс измельчения компонентов ускоряет процессы диффузии и постоянно формирует новые поверхности, обладающие повышенной реакционной способностью. Для синтеза МОК этот метод был впервые применен в 2006 году [285]. Авторы смешивали ацетат меди и изоникотиновую кислоту в шаровой мельнице в течение нескольких минут. В результате был получен достаточно хорошо окристаллизованный продукт с формулой  $\text{Cu}(\text{INA})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . При этом и вода и уксусная кислота, находящиеся в порах МОК, являлись продуктами реакции и удалялись нагреванием.

Двумя годами позже та же группа ученых опубликовала исследование возможности механохимического синтеза для целого ряда МОК. При этом они варьировали металл, форму его введения, линкер, растворитель и условия синтеза [286].

В 2010 году механохимическим методом синтеза был получен НКУСТ-1 [287], [288]. В обеих работах использовали ацетат меди и  $\text{H}_3\text{BTC}$  без добавления растворителя. При этом Юан и соавторы обращают внимание на то, что если образование  $\text{Cu}(\text{INA})_2$  - процесс практически самопроизвольный (достаточно 1 минуты перемешивания), то для образования НКУСТ-1 требуется более продолжительное перемешивание. Кроме того, небольшие количества уксусной кислоты (добавленной при перетирании или полученной в ходе реакции) резко увеличивали скорость образования  $\text{Cu}(\text{INA})_2$ , но не НКУСТ-1. Авторы отмечают, что это может быть связано с большей пористостью НКУСТ-1. Моментальная абсорбция жидких компонентов приводит к невозможности растворения или любого другого их воздействия на реакционную смесь.

## VIII. Звукохимический синтез

Действие ультразвука на жидкофазные и коллоидные системы в основном обусловлено кавитацией. Это явление парообразования и выделения воздуха вследствие понижения давления в жидкости при прохождении акустической волны большой интенсивности. Теоретически жидкость начинает кипеть, когда давление в некоторых участках потока снижается до давления ее насыщенных паров. Однако фактически уменьшение давления приводит к выделению растворенного воздуха из жидкости и образованию газовых полостей – каверн. Давление в кавернах выше давления насыщенных паров жидкости. Таким образом, формируясь из ядра, каверна растет до конечных размеров, после чего схлопывается. Весь процесс занимает несколько миллисекунд. Ядрами для формирования каверн служат микроскопические пузырьки. Они формируются в мельчайших трещинах на поверхностях сосуда и (или) на межфазных границах взвешенных частиц. В момент схлопывания пузырьков наблюдается слабое свечение, причиной которого является нагревание газа в пузырьке, обусловленное высокими давлениями. Таким образом, схлопывание пузырька ведет к значительному увеличению температуры и к высоким перепадам давления в окружающей пузырек жидкости [289]. Применительно к химическим процессам использование ультразвуковых волн, и в частности явление кавитации, имеет несколько важных эффектов. В первую очередь резонирующие пузырьки действуют как смеситель, увеличивая площадь контакта между реагентами. Кроме того, термическое воздействие и перепады давления приводят к разрушению агрегатов частиц, что также увеличивает площадь контакта. Однако такое воздействие может приводить и к более серьезным изменениям. Например, к освобождению поверхности материалов от адсорбционных и сольватных оболочек, образованию на поверхности нескомпенсированных физических и химических связей, которые способны к активному взаимодействию с молекулами химических соединений, разрушению связей в цепочках полимеров.

Однако, следует учитывать, что летучие растворители обычно неэффективны для такого метода синтеза, так как высокое давление паров растворителя внутри пузырьков ослабляет эффекты, сопровождающие схлопывание пузырьков.



Впервые ультразвуковое воздействие для синтеза МОК (а именно -  $Zn_3(BTC)_2$ ) было применено в 2008 году [290]. Авторы смешивали растворы ацетата цинка и  $H_3BTC$  в 20% этаноле и подвергали УЗ воздействию в течение нескольких минут (вплоть до 90 мин). Однако достаточно высокий выход продукта (75,3%) наблюдался уже после 5 минутной обработки.

В том же году с помощью УЗ обработки удалось сократить время синтеза MOF-5 с 24 ч (при обычном нагревании) до 75 минут [291]. Растворы нитрата цинка и терефталевой кислоты в 1-метил-2-пирролидоне приготовили и смешали в атмосфере азота, затем перенесли в реактор и подвергли УЗ обработке в течение 10-75 минут. При этом осадок MOF-5 начинает образовываться уже после 8 минутной обработки.

Кроме того в работе [292] этим методом был получен  $Cu_3(BTC)_2$  (HKUST-1). Для синтеза использовали водный раствор ацетата меди и раствор  $H_3BTC$  в смеси ДМФА и этанола. Исходные вещества помещали в емкость, закрепленную в бане и подвергали ультразвуковому воздействию частотой 40кГц в течение некоторого времени (от 5 до 60 мин). Выход продукта составил от 62.6 до 85.1 % в зависимости от времени синтеза.

В работе [293] сравниваются шесть различных методов синтеза HKUST-1 – синтез при атмосферном давлении и нагревании с обратным холодильником, сольвоотермальный синтез, электрохимический, микроволновой, механохимический (с добавлением растворителя) и ультразвуковой. С помощью всех методик была получена чистая фаза продукта. Максимальный выход продукта при минимальном времени синтеза был получен с помощью микроволнового воздействия.

## **IX. Функционализация МОК**

Помимо синтеза, определения структуры и свойств новых МОК, чрезвычайно интересно направление функционализации металлоорганических каркасных структур.

Модификация материала после его синтеза помогает создать новые или активировать имеющиеся каталитические центры. Новые каталитические центры могут быть получены, при помещении в поры МОК наночастиц благородных

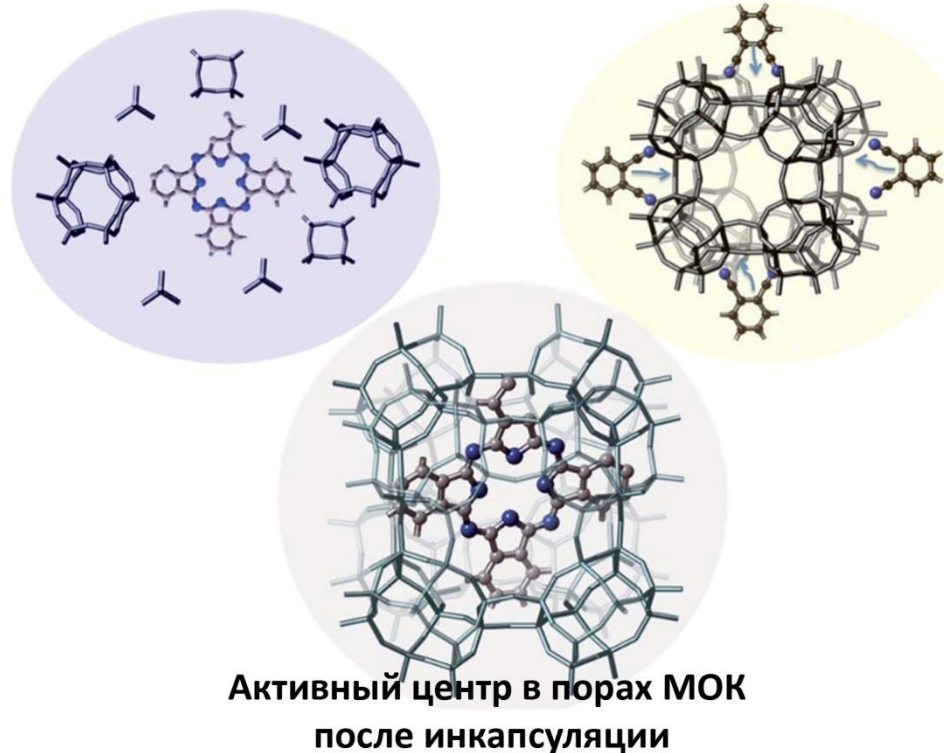
металлов, изменении лигандного окружения металлических центров или модификации органических линкеров. Инкапсулированные в МОК наночастицы обладают повышенной стабильностью, высокой дисперсностью, контролируруемыми размерами и формой, а также не подвержены агломерации в отличие от водного раствора. Кристаллическая решётка МОК может быть инертной твёрдой матрицей и влиять на реакционную способность и селективность за счёт создания пространственных ограничений. Или, напротив, МОК может напрямую участвовать в каталитическом процессе, например, предоставляя кислотные или основные центры на атомах металлов или органических линкерах. Поры функционализированных МОК могут использоваться как нанореакторы для реакций полимеризации. При этом контролируются такие параметры как молекулярный вес, стереорегулярность и последовательность полимеров, их состав [294].

При характеристике МОК с металлическими наночастицами внутри используют в первую очередь методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Стабильность кристаллической структуры после воздействия пучка электронов и внедрения примесей определяют с помощью порошковой дифракции. Абсорбцию молекул, например СО, определяют с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Измерения плазмонного резонанса наночастиц благородных металлов проводят методами оптической спектроскопии. Во время исследований важно контролировать стабильность синтезированных структур МОК с наночастицами. В отличие от цеолитов МОК сильно подвержены деградации под электронным пучком микроскопа. При этом может происходить как разрушение кристаллической структуры МОК, так и агломерация наночастиц внутри [295].

На рисунке 6 показаны два способа помещения активных центров в МОК: метод «корабля в бутылке» (синтез активных центров внутри пор) или, наоборот, «бутылки вокруг корабля» (синтез структуры МОК вокруг готовых активных центров).

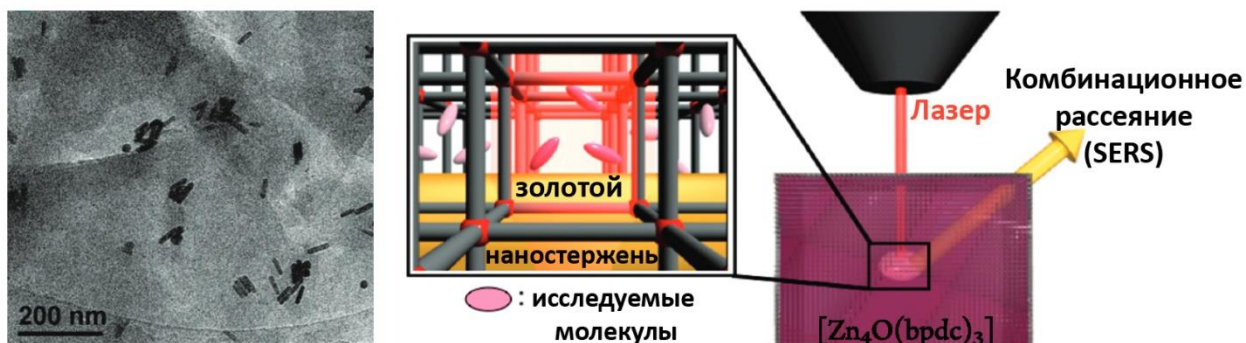
“Бутылка вокруг корабля”

“Корабль в бутылке”



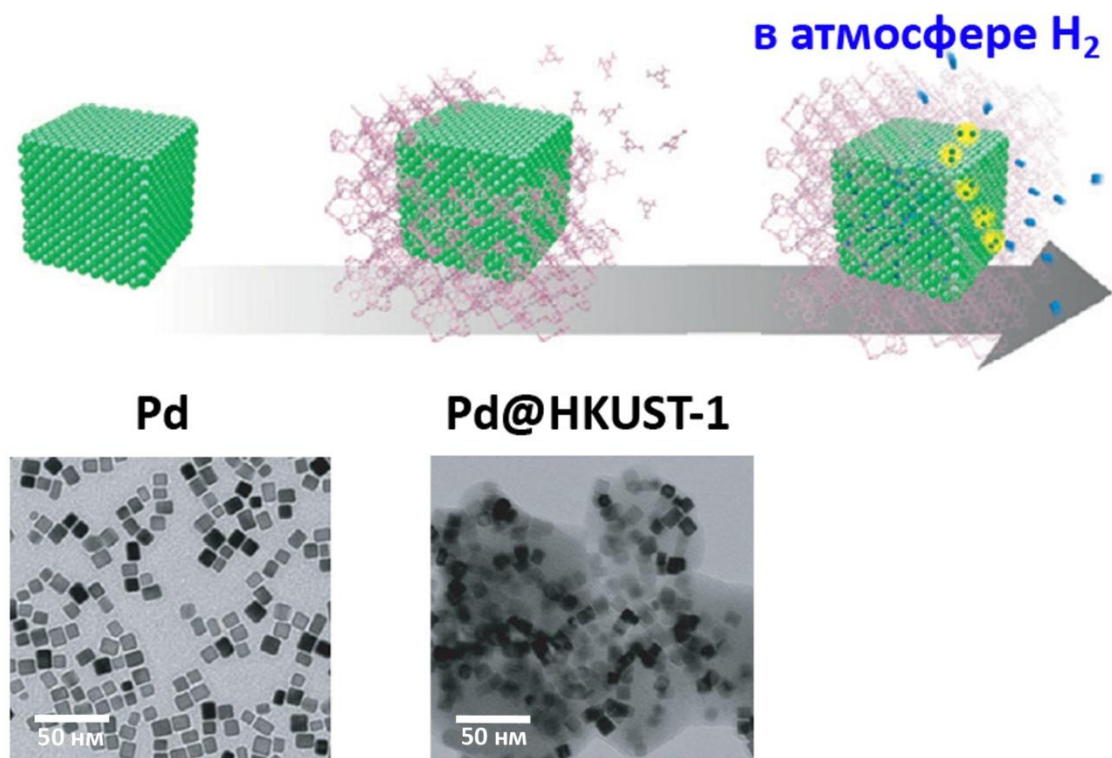
**Рис. 6.** Два подхода к получению МОК с новыми активными центрами в порах: метод «бутылка вокруг корабля» и «корабль в бутылке».

На рисунке 7 показан пример реализации второго метода, когда синтез металлоорганической каркасной структуры  $[Zn_4O(bpdc)_3]$  ( $bpdc$  – дифенил-4,4'-дикарбоксилат) происходил в растворе наностержней золота, покрытых меркаптоундекановой кислотой [296]. Полученные кристаллы МОК содержали в себе встроенные золотые наностержни, и были использованы для поверхностного усиления комбинационного рассеяния света.



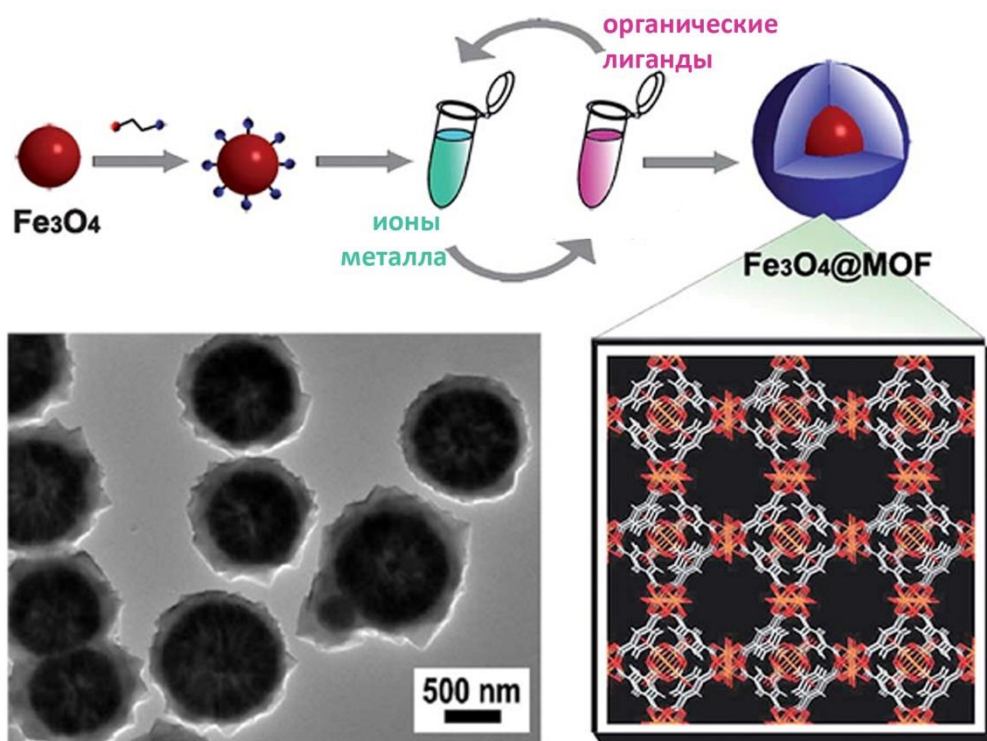
**Рис. 7.** Синтез  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bpdc})_3]$  металлоорганической каркасной структуры вокруг золотых наностержней. Справа показано применение полученной структуры для поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света. Рисунок адаптирован из работы [296].

Другой пример реализации метода синтеза «бутылка вокруг корабля» показан авторам работы [297]. НКУСТ-1 МОК был синтезирован в растворе, содержащем наночастицы палладия. Оказалось, что синтезированный объект, показанный на рисунке 8, имеет на 74% большую ёмкость хранения водорода, чем чистые наночастицы палладия. Кинетика поглощения водорода также увеличилась после помещения наночастиц в оболочку МОК.



**Рис. 8.** Модель и изображения ПЭМ чистых наночастиц палладия и покрытых оболочкой HKUST-1. Рисунок адаптирован из работы [297].

Пористую структуру МОК можно использовать для адресной доставки лекарств. Для управления доставкой авторы [298] предложили использовать микросферы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Они модифицировали поверхность микросфер  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  тиогликолевой кислотой и помещали их последовательно в этаноловый раствор ацетата меди и 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту  $\text{H}_3\text{BTC}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . На рисунке 9 показана фотография в просвечивающий электронный микроскоп микросферы, покрытой пористым МОК в результате 30 циклов последовательной экспозиции в растворах.



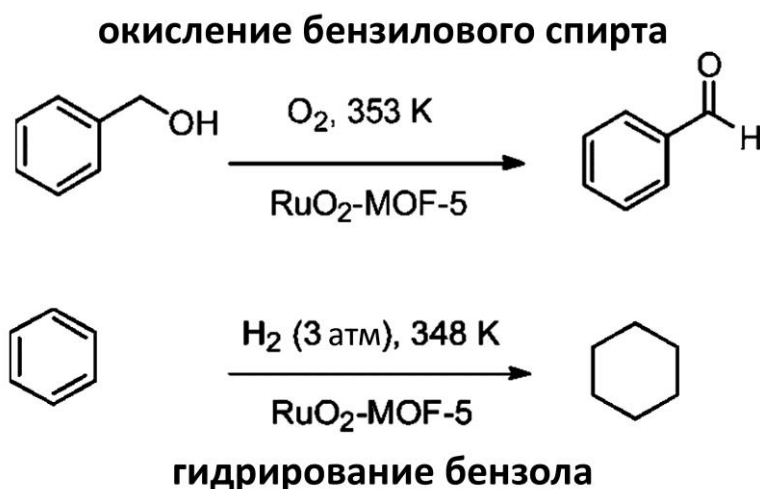
**Рис. 9.** Схема синтеза пористой оболочки МОК вокруг микросфер Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и фотография ПЭМ для наночастиц, полученных после 30 циклов экспозиции в растворах. Рисунок адаптирован из работы [298].

Однако чаще всего такой подход используют для синтеза МОК вокруг порфиринов или металпорфиринов. Данные молекулы имеют тенденцию к димеризации и агрегации, но будучи помещёнными в поры МОК стабилизируются [299]. В таблице 3 работы [300] приведён список примеров молекул, помещённых в поры МОК посредством синтез «бутылка вокруг корабля».

Для помещения наночастиц благородных металлов в МОК чаще всего применяют метод «корабль в бутылке». Следует представлять, что функционализированные наночастицами МОК обычно имеют низкую каталитическую активность из-за ограничений диффузионных процессов, а также подвержены деградации. Однако, ситуация существенно изменяется, если в каталитической реакции важны точный размер и морфология наночастиц. Так реакции перекрестного сочетания [301, 302] являются примером, где точный контроль размеров частиц, дисперсности и полярности окружающей структуры МОК позволяет добиться

высокой активности и селективности реакций. В работе [287] наночастицы палладия размером 1.9 нм были синтезированы в MIL-101(Cr) пропитав его раствором соли  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  в диметилформамиде. Полученный катализатор испытывался в различных реакциях Сузуки-Мияура связывания арилхлоридов. Высокая каталитическая активность сохранялась по меньшей мере в 5 циклах, а для большинства хлорсодержащих реагентов (например, хлоранизол) была выше, чем у коммерческого катализатора Pd/C.

MOF-5 функционализированный рутением имел площадь поверхности  $860 \text{ м}^2/\text{г}$  [303]. Концентрация рутения достигала 30 массовых %, а спектроскопия рентгеновского поглощения и  $^2\text{D}$  ЯМР спектроскопия показали слабое взаимодействие наночастиц Ru с матрицей МОК. При пропускании кислорода через МОК наночастицы рутения окисляются до  $\text{RuO}_2$ , который является хорошим катализатором для окисления на воздухе различных спиртов.



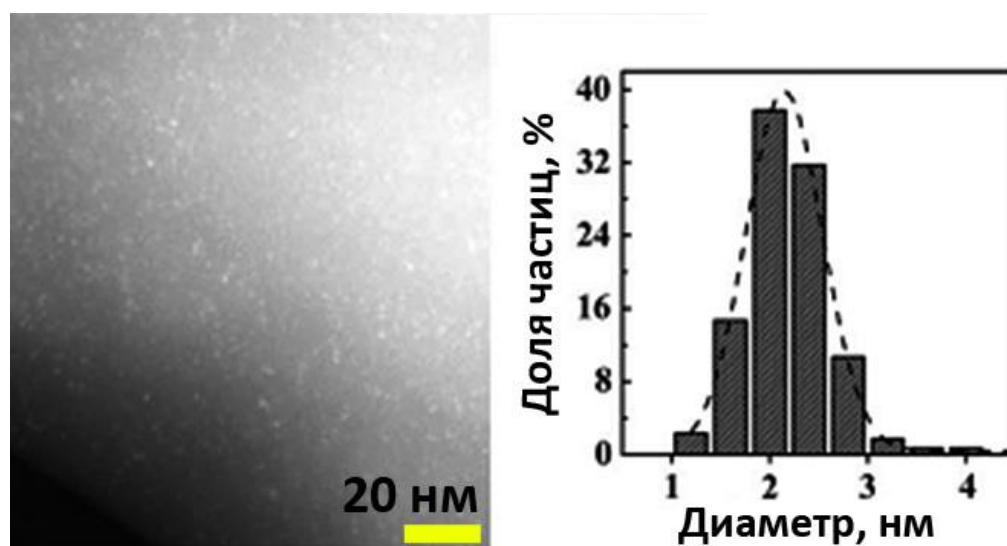
**Рисунок 10.** Схема каталитических реакций с участием МОК MOF-5 функционализированного наночастицами  $\text{RuO}_2$  -  $\text{RuO}_2@$ MOF-5.

Однако в присутствии  $\text{RuO}_2@$ MOF-5, бензиловый спирт только на 25% перешёл в бензальдегид (рисунок 10), а рентгенограмма показала разрушение кристаллической структуры MOF-5. Этот неудовлетворительный результат связывают со



стехиометрическим образованием молекул  $H_2O$  в процессе окисления и тем фактом, что MOF-5 очень чувствителен к наличию воды.  $RuO_2@MOF-5$  также был протестирован как твёрдый катализатор в реакции гидрирования бензола в циклогексан, однако процент переработки составлял только 25%

В работе [301] наночастицы палладия были синтезированы в МОК MIL-53(Al) с помощью прямого ионного обмена и последующего восстановления с  $NaBH_4$ . Полученные наночастицы со средним размером 2-3 нм (рисунок 11) были стабилизированы функциональными амино-группами органических линкеров МОК и проявили высокую активность и стабильность в реакции Сузуки — Мияуры.

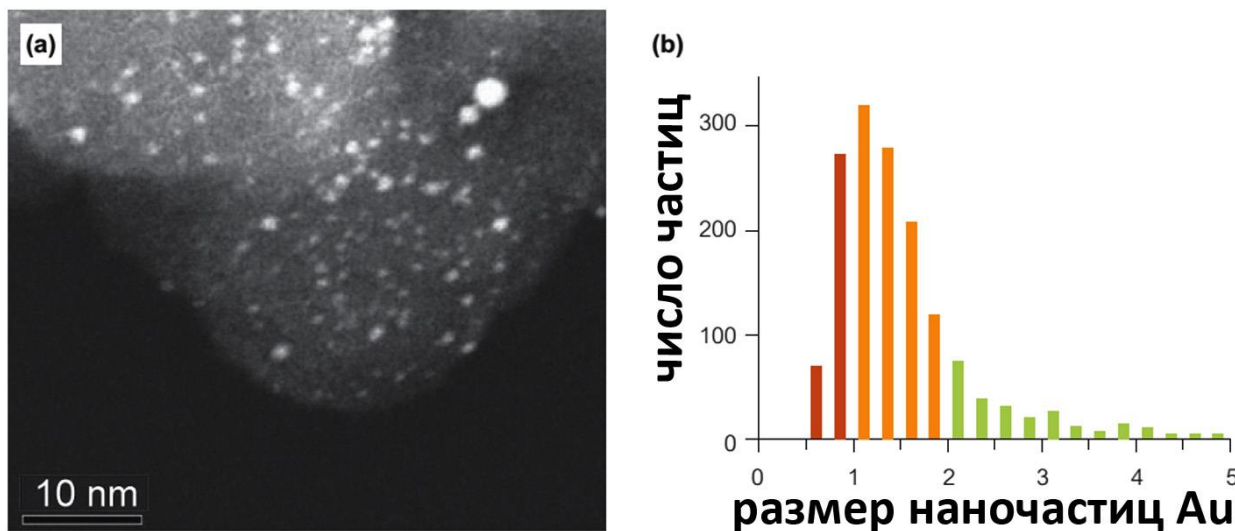


**Рис. 11.** Изображение в просвечивающий электронный микроскоп в режиме тёмного поля и гистограмма размеров наночастиц палладия в MIL-53(Al) МОК.

В работе [304] проведён обзор различных подходов к синтезу наночастиц металлов внутри МОК. Для получения большой концентрации наночастиц металла внутри пористой структуры MOF-5 соли прекурсоров  $[(\eta^5-C_5H_5)Cu(PMe_3)]$ ,  $[(CH_3)Au(PMe_3)]$  и  $[(\eta^5-C_5H_5)Pd(\eta^3-C_3H_5)]$  испарялись в вакууме и эти пары проникали в структуру активированного МОК [178]. Аналогичным является метод твёрдого размола синтезированного МОК с прекурсорами благородных металлов и последующим отжигом в потоке водорода. Таким способом были получены золотые



наночастицы в нескольких различных матрицах MOF-5, HKUST-1, [Al(OH)(BDC)], ZIF-8, CPL-1 и CPL-2, используя комплекс  $[(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{acac})]$  (acac – ацетилацетон) как источник золота [305]. На рисунке 12 показано распределение наночастиц золота внутри Au/Al-MIL53 МОК. Золотые нанокластеры размером менее 2 нм позволяют проводить синтез вторичных аминов из первичных в одном реакторе путём последовательного окисления и экспозиции в водороде. Эти кластеры также стимулируют реакцию n-алкилирования анилина в присутствии фенилкарбинола без кислорода и водорода. Реакция гидрирования иминов в амин существенно ускорилась для золотых нанокластеров размером менее 2 нм.

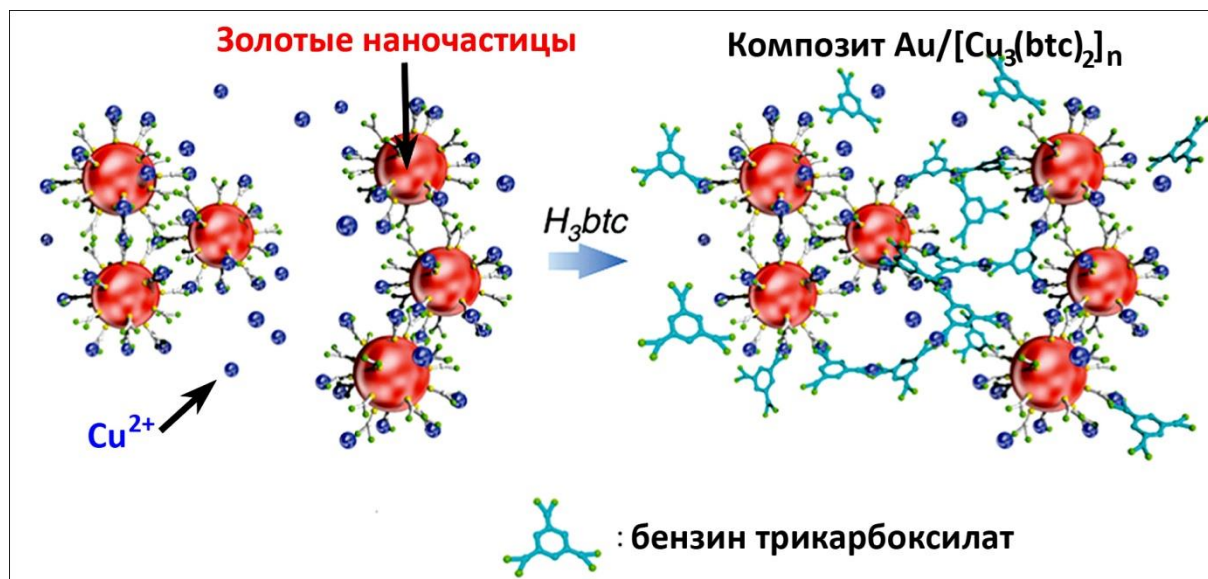


**Рис. 12.** Изображение тёмного поля в просвечивающем электронном микроскопе для Al-MIL53 МОК, функционализированном наночастицами золота.

Матрицу МОК можно пропитать раствором соли благородного металла и затем ввести восстановитель гидразин или боргидрид натрия. Интересно, что соль металла может быть восстановлена и самой кристаллической решёткой МОК без применения восстановителя и ПАВ, как это описано в работе [306]. Влияние ненасыщенных связей на рост наночастиц внутри MIL-101(Cr) показано в работе [307] на примере восстановления солей  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Получать наночастицы внутри

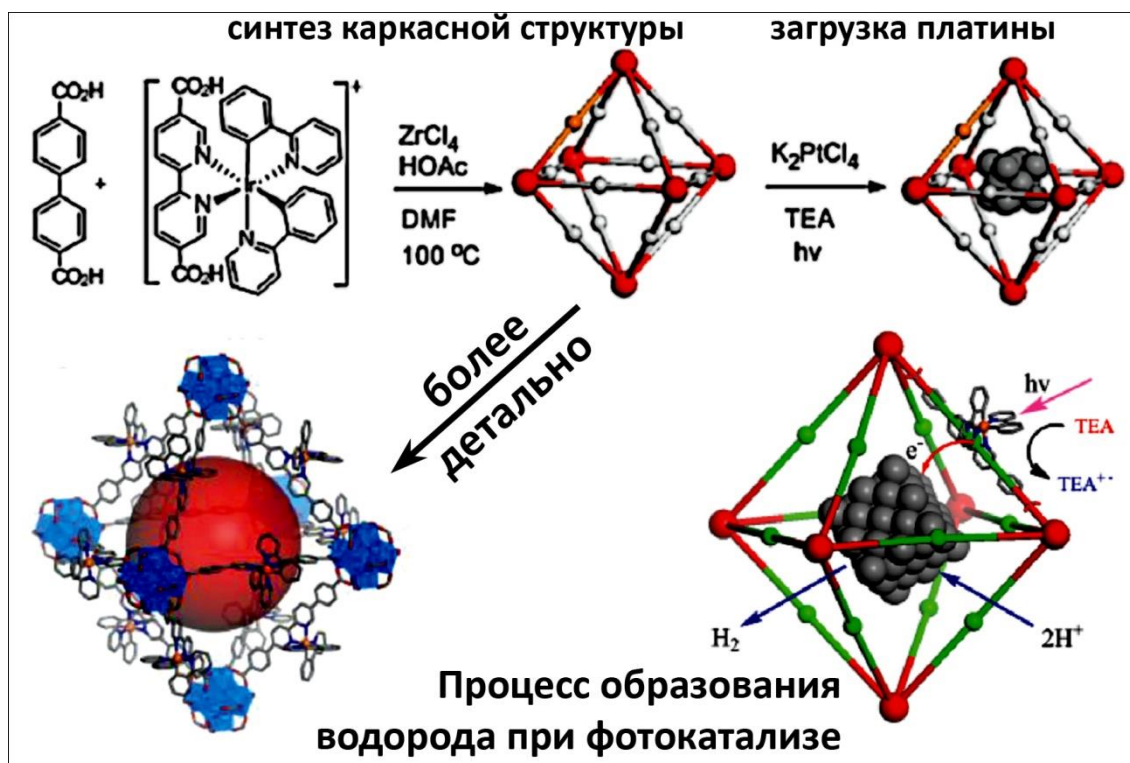
МОК можно, уменьшив до минимума количество неводного растворителя и используя поток горячего водорода в качестве восстановителя [308].

В процессе синтеза структура МОК может нарастать вокруг заранее синтезированных наночастиц, как это показано в работе [309]. Процесс включает в себя рост  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]_n$  каркасных структур, состоящих из ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и бензол-1,3,5-трикарбоксилата, при этом формирование каркаса происходит на стабилизированных 11-меркаптоундекановой кислотой наночастицах золота..



**Рис. 13.** Процесс сборки композита  $\text{Au}[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$  на основе золотых наночастиц, функционализированных 11-меркаптоундекановой кислотой. Взято из [309].

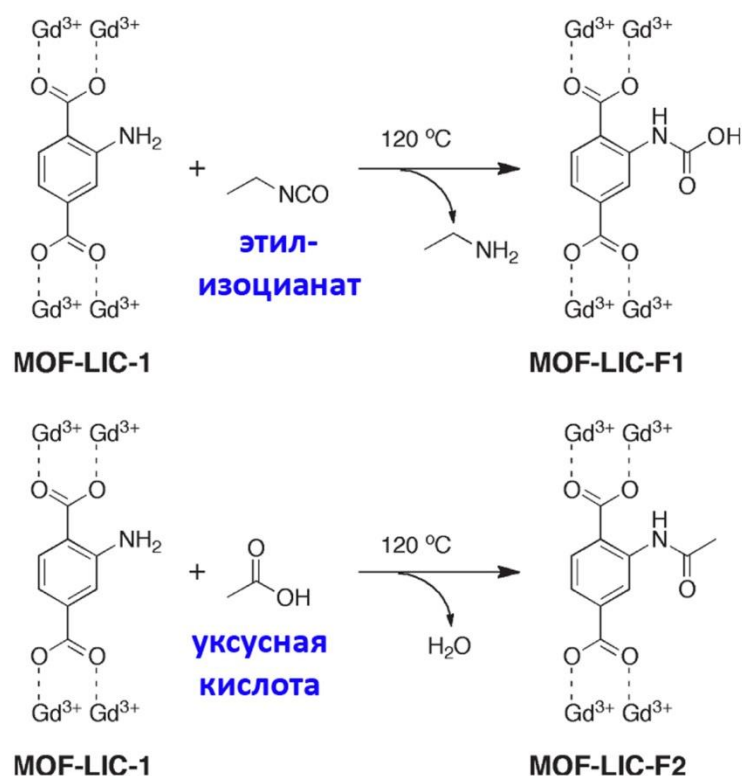
Стабильные, пористые и фосфоресцентные металлоорганические каркасные структуры (MOF 1 и 2), построенные на основе дикарбоксилатных лигандов полученных из  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  (ppy – 2-фенилпиридин, bpy – 2,2'-бипиридин) и  $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{carboxylate})_{12}$  могут быть функционализированы наночастицами платины путём фотоокисления  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ [49]. и могут использоваться для фотокатализа. Было показано, что их эффективность в пять раз выше аналогичных систем, а также они могут быть переработаны и повторно использованы [49].



**Рис. 14.** Процесс синтеза и функционализации нанокластерами платины UiO МОК. Показана схема выделения водорода: под воздействием света каркасная структура передаёт электроны наночастице платины, что приводит к восстановлению ионов водорода и выделения газа. Красными сферами показаны  $\text{Zr}_6(\text{O})_4(\text{OH})_4(\text{carboxylate})_{12}$ , зелёными сферами показаны Ir-P лиганды МОК.

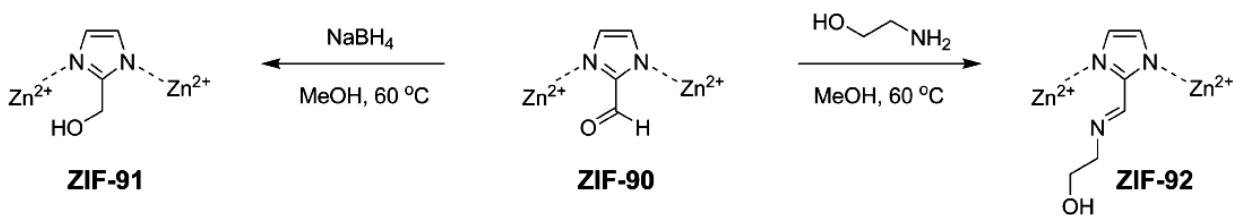
Для расширения области применения МОК можно проводить функционализацию органических линкеров, связывающих металлические центры. Практический интерес представляют такие функциональные группы как спирты (фенолы), альдегиды, карбоновые кислоты, нитрилы, азиды, алкиламины, тиолы (тиофенолы), фосфины и др. Однако добавление этих функциональных групп на этапе сольвотермального синтеза МОК усложнит или сделает невозможным синтез самой кристаллической структуры, например, из-за способности этих групп координировать ионы металла. Поэтому для добавления функциональных групп в МОК обычно используют химические реакции после синтеза самой кристаллической структуры. Обзор

химических методов для ковалентной модификации органических линкеров внутри МОК приведён в работе [24].



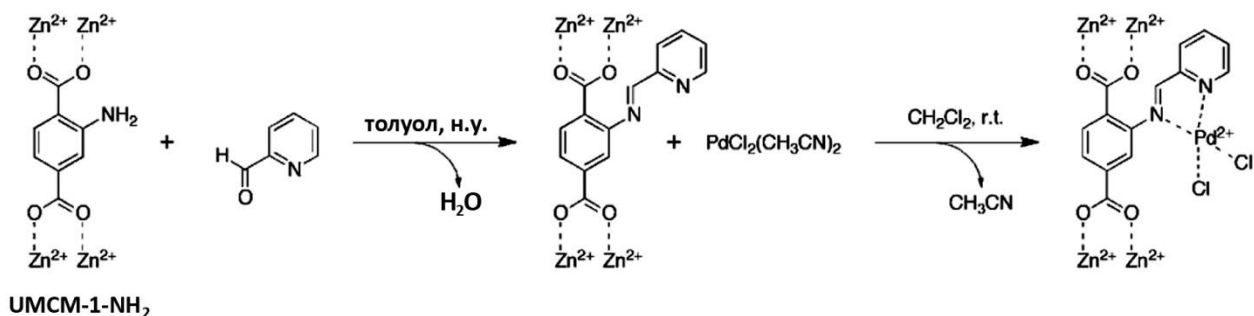
**Рис. 15.** Функционализация органических линкеров металлоорганической каркасной структуры LIC-1. Адаптирован из работы [310].

На рисунке 15 показан пример модификации линкера – 2-аминотерефталата в редкоземельном МОК LIC-1 (от англ. Leiden Institute of Chemistry) [310]. Порошок МОК LIC-1 обрабатывался в течение 1 часа паром этилизоцитана или уксусной кислоты при температуре 120 °С. Модифицированные таким образом органические линкеры содержали уретан и амид. Во время кристаллографических исследований наблюдалась электронная плотность, связанная с замещёнными группами и доля замещения была >90% для МОК-LIC-F1 и ~50% для МОК-LIC-F2.



**Рис. 16.** Ковалентное изменение линкеров ZIF-90 с использованием восстановителя или аминов. Полярные растворители и повышенные температуры не позволяют провести такую реакцию с химически менее стойкими МОК. Рисунок адаптирован из работы [311].

Металлоорганические каркасные структуры изоморфные цеолитам являются более устойчивыми, чем другие МОК. В работе [311] фаза ZIF-90 была синтезирована из имидазолат-2-карбоксихальдегида и соли Zn(II). Структура содержит альдегидные группы, которые могут быть замещены. В первой реакции ZIF-90 помещался в раствор NaBH<sub>4</sub> в MeOH при 60 °С. При этом происходило восстановление альдегида в спирт, как показано на рисунке 9 для ZIF-91. Во второй реакции ZIF-90 находился в растворе этаноламина в MeOH при 60 °С. При этом произошло замещение этаноламином – ZIF-92 на рисунке 16. Кристалличность обеих новых структур была проверена на дифрактометре и с помощью различных спектроскопических методов, включая ИК-Фурье спектроскопию и твердотельный ЯМР для <sup>13</sup>C.



**Рис. 17.** Модификация линкеров МОК после синтеза и внедрение одиночных металлических центров палладия.

Авторы работы [227] также использовали реакции конденсации иминов для образования новых лигандов и последующим введением металлических центров палладия. UMCM-1-NH<sub>2</sub> МОК смешивали с 2-пиридинальдегидом в растворе толуола для образования аминопиридинового мостика внутри пор. Следующим этапом реакции было смешивание с PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> в дихлорметане CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> для образования хелатных комплексов с палладием как это показано на рисунке 17. В ходе реакции наблюдалось значительное изменение цвета от жёлтого к фиолетовому. Спектроскопия рентгеновского поглощения EXAFS за К-краем палладия показала, что окружение палладия в МОК другое, нежели в исходном реагенте PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> и представляет собой скорее квадратный планарный комплекс двумя связями Pd-Cl и двумя Pd-N на расстояниях 2.28 и 1.99 Å соответственно.

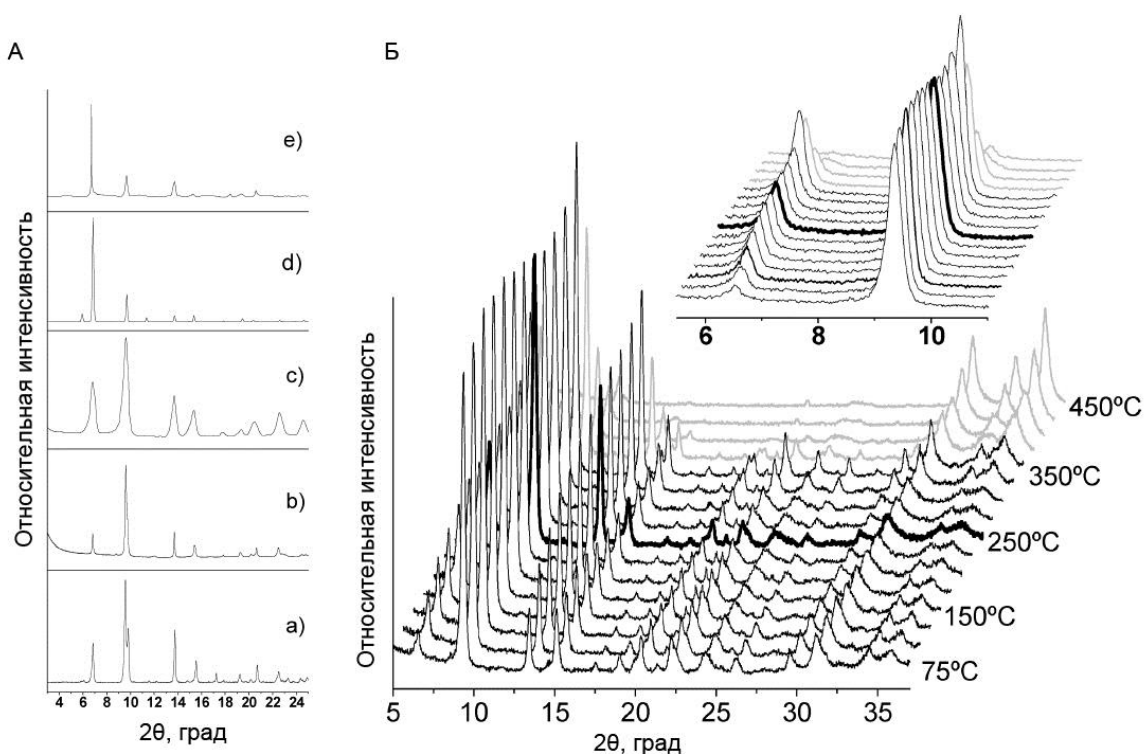
## Методы анализа

Выбор традиционных методов анализа структуры и свойств металлоорганических каркасных структур обуславливается их периодической структурой, чувствительностью к высоким температурам (350°C для MOF-5) и высокими показателями удельной площади поверхности.

Наиболее значимым и интересным свойством МОК являются как раз высокие показатели удельной площади поверхности и пористости, превосходящие силикагели, цеолиты и активные угли, поэтому определению площади поверхности и размеров пор уделяется особенное внимание. Для определения удельной площади поверхности МОК используется метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЕТ)[262], который по сути является развитием теории Ленгмюра для полимолекулярной (многослойной) адсорбции. Суть метода состоит в получении экспериментальной зависимости адсорбции от давления при постоянной температуре, из которой высчитывают суммарную площадь адсорбента. Для более детального анализа пористости (определение размеров пор) образца по изотермам адсорбции используют дополнительные расчётные модели.



Благодаря периодической структуре МОК, наибольшее распространение анализа структуры МОК получил метод рентгеновской дифракции (XRD). Однако, в силу того, что не всегда существует возможность вырастить кристалл МОК достаточного размера и качества, часто используются методы порошковой рентгеновской дифракция (PXRD) при комнатной температуре (Рисунок 18А). По рентгенограммам можно сделать выводы о повторяемости синтеза или, наоборот, объяснить структурные различия одной и той же МОК, синтезированной разными методами[312].

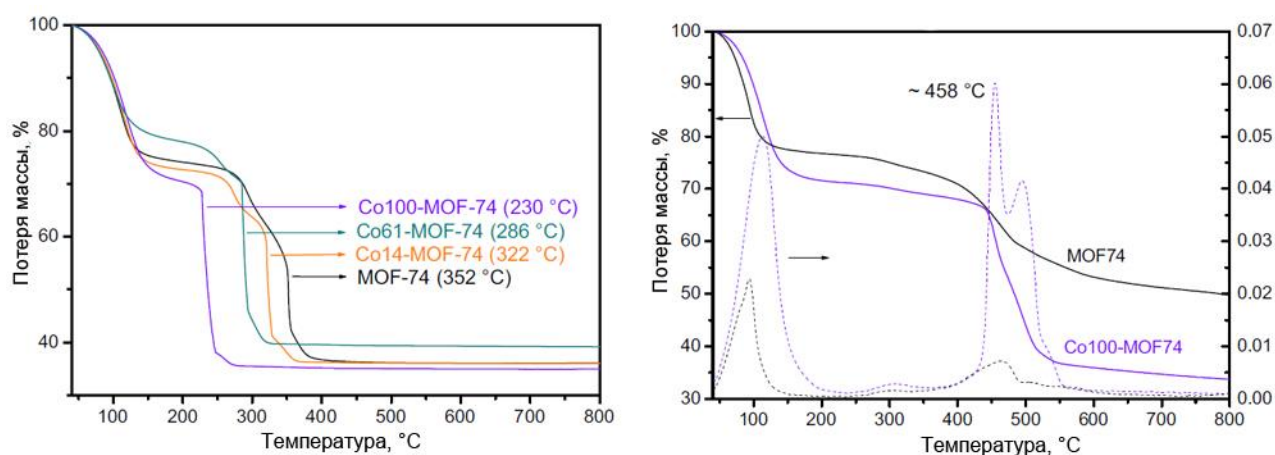


**Рис. 18.** Часть А: рентгенограммы для MOF-5, синтезированного различными методами (а-с, е), рассчитанная рентгенограмма для MOF-5 (d). Часть Б: рентгенограммы для MOF-5 полученные при нагреве образца (Рисунок адаптирован из [312])

Температурная стабильность является важной характеристикой МОК, по которой они существенно уступают цеолитам. Нагрев МОК до определенной температуры индуцирует испарение молекул растворителя, используемого при синтезе. При дальнейшем нагреве до температур выше критической (350°C для MOF-5) структура МОК начинает деградировать, что приводит к испарению органических молекул и

образованию из металлосодержащих вторичных структурных единиц оксидов металлов. При наличии температурных приставок методы рентгеновской дифракции используют для анализа температурной стабильности МОК и влияния гостевых молекул растворителя на структуру МОК (Рисунок 18Б).

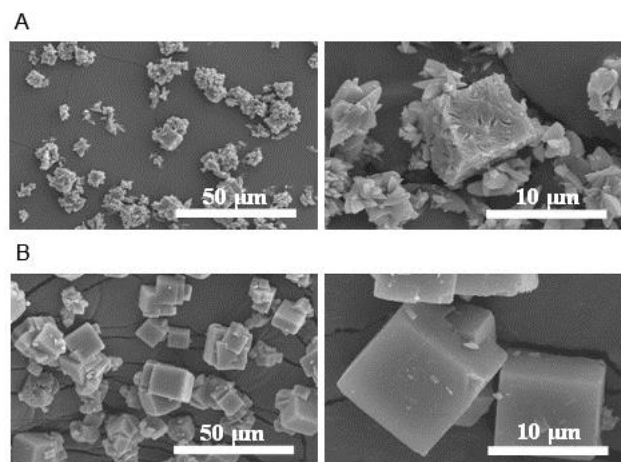
Прямым методом для анализа температурной стабильности МОК является термогравиметрический анализ (TGA), суть которого заключается в измерении массы исследуемого образца при изменении его температуры (Рисунок 19). Зачастую TGA используют вместе с масс-спектрометром, что позволяет установить не только при какой температуре наблюдается изменение массы образца, но и за счёт каких молекул



**Рис. 19.** TGA зависимости для свежеприготовленных МОК в аэробной атмосфере (слева), в атмосфере азота (справа). Адаптировано из [313].

Электронная микроскопия (Рисунок 20)





**Рис. 20.** Фотографии с электронного микроскопа[291]

Из-за пористой и периодической структуры МОК наибольшее распространение при анализе стабильности в отсутствие изначальных «гостевых молекул» получили такие методы как порошковая рентгеновская дифракция после нагревания или вакуумирования, соотнесённая с рассчитанной рентгенограммой. Часто данные дифракции соотносят с результатами термогравиметрического анализа, в котором стабильность структуры определяется незначительными изменениями потерь веса между температурой десорбции гостевых молекул и разложению каркаса. Для установления *пористости*, изучают обратимость течения гостевых молекул внутрь и наружу пористого объёма каркасных структур. Чтобы протестировать постоянную пористость применяются методы изотермы сорбции газов или ртутной парометрии [314]. Стоит подчеркнуть, что для анализа *открытости* МОК применения лишь одного из методов обычно не достаточно. Поэтому обычно в дополнение к указанным методам используется элементный анализ для исследования относительных концентраций элементов С, N, H, M, и т.д., ИК и ЯМР спектроскопии и другие методы анализа.

## **Анализ активных центров МОК методом спектроскопии рентгеновского поглощения**

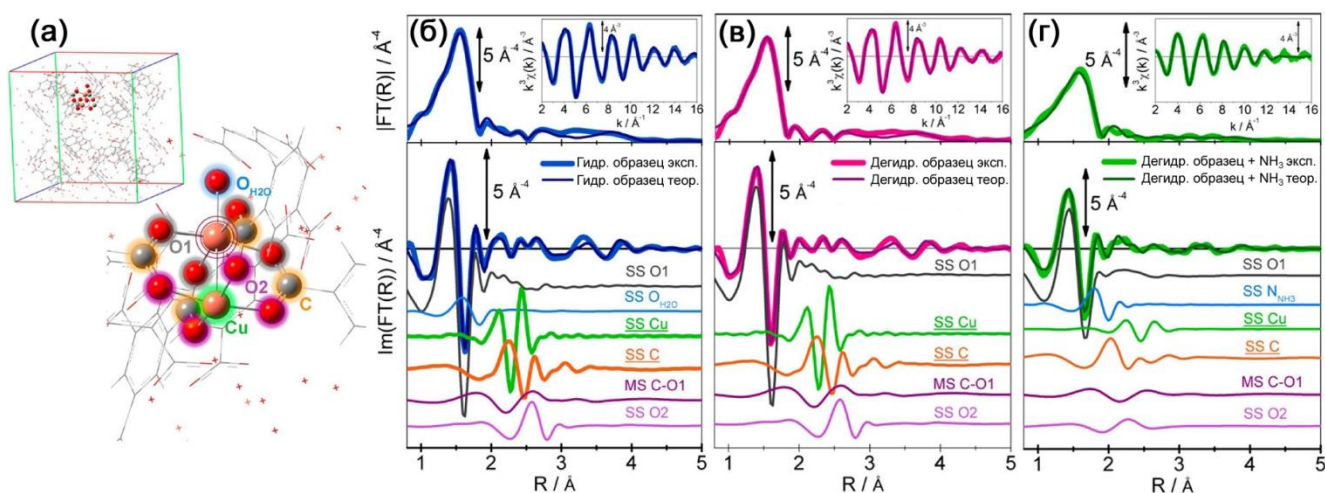
В настоящее время рентгеновская спектроскопия поглощения широко применяется для исследования структуры и свойств различных каталитически активных соединений, в

частности пористых материалов, таких как цеолиты и МОК [90, 315, 316]. Это обусловлено тем, что анализ спектров ближней структуры рентгеновского поглощения (X-ray Absorption Near Edge Structure - XANES) и протяженной структуры рентгеновского поглощения (Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS) позволяет существенно дополнить информацию о локальной атомной и электронной структуре материалов, получаемую другими методами, такими как электронная микроскопия, рентгеновская дифракция и оптическая спектроскопия. В частности, селективность методик XANES и EXAFS, обусловленная существенной разницей в энергиях краев поглощения различных элементов, дает возможность исследовать локальное окружение атомов определенного элемента, а не всю структуру в целом.

Важным следствием локальности методов рентгеновской спектроскопии является отсутствие необходимости наличия дальнего порядка в расположении атомов исследуемого элемента, что очень важно в случае МОК. Действительно, тогда как сам каркас обладает периодичностью и дает ярко выраженные дифракционные пики, различные лиганды, связанные с линкерами, и реагирующие с ними молекулы не обладают дальним порядком, но представляют первостепенный интерес для катализа, являясь активными центрами многих реакций. Примером использования рентгеновской спектроскопии для идентификации лигандов, координированных с линкером может служить работа групп J. R. Long и O.M. Yaghi, в которой был представлен первый МОК с использованием 2,2-бипиридина в качестве линкера – MOF-253 [317]. Наличие у бипиридина свободного координационного центра позволило провести допирование материала хлоридом палладия. Анализ измеренного после этого спектра EXAFS К-края палладия подтвердил, что в окружении палладия присутствуют два хлора и два азота, причем длины связей очень схожи с наблюдаемыми в комплексе (bpy)PdCl<sub>2</sub>. Тем самым было получено подтверждение того, что палладий действительно координирует с бипиридином в МОК. Схожим образом, но уже благодаря анализу EXAFS L<sub>3</sub>-края платины, было получено и подтверждение координации платинового лиганда к тому же МОК [318].

Аналогично рентгеновская спектроскопия применяется при исследовании характера адсорбции различных молекул на металлических центрах МОК. Так, в работе [319] было рассмотрено взаимодействие HKUST-1 с аммиаком (Рис. 2). В результате анализа спектров XANES и EXAFS К-края меди в гидратированном, дегидратированном и прошедшем

обработку аммиаком образцах, авторы определили структурные параметры локального окружения меди в этих условиях и сделали вывод о том, что хемосорбция аммиака на медных центрах не приводит к разрыву связей Cu-O, но сопровождается их удлинением, причем гораздо большем, чем в случае координации молекулы воды в гидратированном образце. Интерес также представляет существенное уменьшение первого пика Фурье-трансформанты EXAFS после взаимодействия образца с аммиаком по сравнению с гидратированным и даже дегидратированным образцами (Рис. 2б,в,г: верхние панели). Анализ показывает, что это происходит не из-за уменьшения количества атомов в первой координационной сфере меди, как могло бы показаться на первый взгляд, а из-за того, что рассеяние на атоме азота происходит в противофазе с рассеянием на атомах кислорода. Таким образом, вклады от этих атомов взаимно ослабляют друг друга, приводя к уменьшению интенсивности модуля Фурье-трансформанты (Рис. 2б,в,г: нижние панели). Подобные исследования абсорбции молекул газов проводятся и для других типов МОК [221, 320].



**Рис. 21.** (а) Структура МОК HKUST-1 и кластер, использованный для оптимизации структурных параметров; цвет атомов: оранжевый – Cu, красный – O, серый – C. Сравнение экспериментальных и теоретических данных для (б) гидратированного образца, (в) дегидратированного образца и (г) образца после взаимодействия с аммиаком. Сверху показаны  $k^3$ -взвешенные спектры EXAFS (во вставках) и модули соответствующих Фурье-трансформант. Ниже приведены мнимые части Фурье-трансформант и вклады однократного (SS) и многократного (MS) рассеяния от отдельных атомов. Адаптировано с разрешения из источника [319]. Копирайт (2012) American Chemical Society.

Помимо исследований лигандов и адсорбированных молекул, рентгеновская спектроскопия может быть полезна и для понимания структуры самого каркаса МОК, где, казалось бы, ввиду его периодичности должно быть достаточно и одной рентгеновской дифракции. Так, примером высокой степени целесообразности применения метода EXAFS может служить исследование изменений, происходящих в локальной структуре уже упомянутого выше МОК  $\text{UiO-66}$  [250] при нагревании и сопутствующей ему дегидроксиляции материала. Действительно, дифракционные картины, полученные L. Valenzano и соавторами до и после дегидроксиляции МОК, были очень схожи между собой (Рисунок 2а), в то время как спектры EXAFS К-края поглощения циркония существенно отличались друг от друга (Рисунок 2б) [102]. Подобный результат свидетельствует о том, что изменения, происходящие в ближнем и дальнем порядке расположения атомов, существенно различны. В сочетании с квантовохимическими расчетами анализ данных EXAFS показал, что в ходе дегидроксиляции циркониево-кислородный кластер не только сжимается, теряя два атома кислорода и четыре атома водорода, но и сплющивается вдоль одной из диагоналей (Рисунок 2в). Сжатие приводит к уменьшению расстояний Zr-Zr и, соответственно, к смещению второго пика в Фурье-трансформанте EXAFS с 3.17 до 2.91 Å (без учета фазовых поправок), а сплющивание – к уменьшению степени вырождения расстояний Zr-Zr. Последним объясняется возникновение плеча в области 3.41 Å, и практически полное размытие и без того слабого вклада от рассеяния на атоме циркония, находящегося на противоположном конце диагонали октаэдра (пики в районе 4.7 Å). Тем не менее, эти значительные изменения не были заметны на рентгеновской дифракции, потому что сплющивание циркониевых октаэдров происходит случайным образом по одной из трех выделенных осей, совпадающих с направлениями диагоналей.

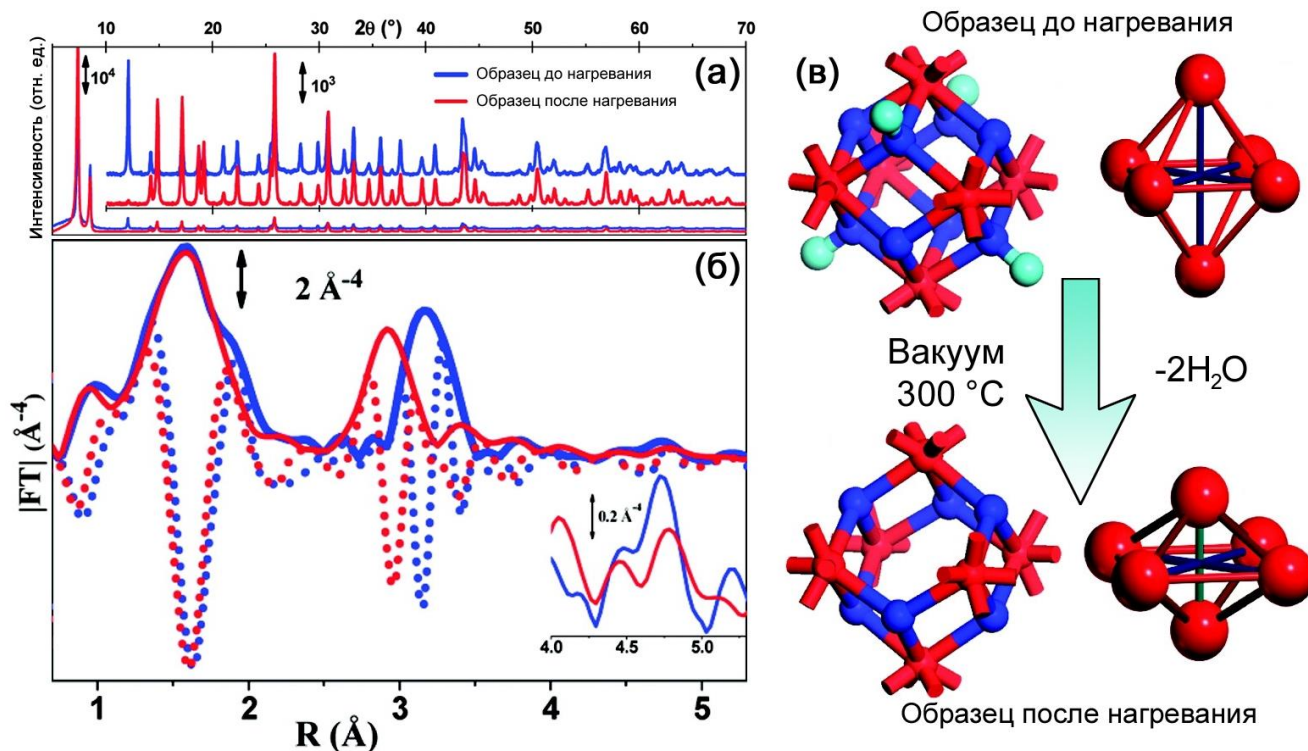


Рисунок 22 (а) Дифрактограммы МОК UiO-66 до и после нагрева и сопутствующей дегидроксиляции. (б) Модули (сплошные кривые) и мнимые части (точечные кривые) Фурье-трансформант UiO-66 до и после нагрева; отдельно во вставке выделена область, формирующаяся из-за рассеяния на диагональном атоме Zr. (в) Схема изменений, происходящих в циркониево-кислородных кластерах в результате дегидроксиляции. Цвета атомов: красный – Zr, синий – O, светло-зеленый – H. Слева показаны все атомы кластера, справа – только атомы Zr (для наглядной иллюстрации сплющивания, происходящего при дегидроксиляции). Адаптировано с разрешения из источника [102]. Копирайт (2011) American Chemical Society.

Дополнительным преимуществом рентгеноспектральных методов является высокая проникающая способность рентгеновских лучей, что дает возможность проводить спектроскопические исследования на высокоинтенсивных источниках рентгеновского излучения (синхротронах) непосредственно *in situ*, то есть в ходе протекания химических реакций. Это позволяет напрямую в реальном времени отслеживать изменения, происходящие в локальной атомной и электронной материала. Так, в работе de Combarieu и соавторов были исследованы изменения, происходящие в локальной атомной и электронной структуре железа в МОК MIL-53, в результате электрохимического внедрения в нее ионов

лития [321]. Сдвиг К-края поглощения железа в область низких энергий в ходе взаимодействия с литием однозначно подтвердил восстановление около половины атомов железа, изначально находящегося в материале в степени окисления +3, до степени окисления +2. Как следует из анализа спектров EXAFS, этот процесс также сопровождался увеличением межатомных расстояний Fe-O. Интересно, что изменения в структуре и электронных свойствах материала оказались абсолютно обратимыми, то есть после выведения лития параметры вернулись к своим первоначальным значениям.

## **Х. Заключение**

Рассмотрены основные методы получения и механизмы формирования металлоорганических каркасных структур. Проанализированы особенности модульного строения и уникальные свойства металлоорганических каркасных структур. Показано широкое многообразие возможных типов металлоорганических каркасных структур, возможное благодаря модульной структуре. Показана важность проверки повторяемости результатов синтеза: структур и свойств металлоорганических каркасных структур. Рассмотрены области применения различных классов металлоорганических каркасных структур и подчеркнута их актуальность в области катализа.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Loiseau, T. and G. Férey, *Crystalline oxyfluorinated open-framework compounds: Silicates, metal phosphates, metal fluorides and metal-organic frameworks (MOF)*. Journal of Fluorine Chemistry, 2007. **128**(4): p. 413-422.
2. Yaghi, O.M., G. Li, and H. Li, *Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework*. Nature, 1995. **378**(6558): p. 703-706.
3. Li, H., et al., *Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate)*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(33): p. 8571-8572.
4. Li, H., et al., *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. Nature, 1999. **402**(6759): p. 276-279.
5. Kaskel, S., F. Schüth, and M. Stöcker, *Metal-organic open frameworks (MOFs)*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **73**(1-2): p. 1.
6. Maeda, K., *Metal phosphonate open-framework materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **73**(1-2): p. 47-55.
7. Mori, W., et al., *Molecular-level design of efficient microporous materials containing metal carboxylates: inclusion complex formation with organic polymer, gas-occlusion properties, and catalytic activities for hydrogenation of olefins*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **73**(1-2): p. 31-46.
8. Rosseinsky, M.J., *Recent developments in metal–organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **73**(1-2): p. 15-30.
9. Rowsell, J.L.C. and O.M. Yaghi, *Metal–organic frameworks: a new class of porous materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **73**(1-2): p. 3-14.
10. Forster, P.M. and A.K. Cheetham, *The role of reaction conditions and ligand flexibility in metal-organic hybrid materials—examples from metal diglycolates and iminodiacetates*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **73**(1–2): p. 57-64.
11. Hanika-Heidl, H. and R.D. Fischer, *Encapsulation of the large potassium cryptate ion  $[K^{+}222]^{+}$  by the super-Prussian blue framework  $[(Me_3Sn)_3Ru(CN)_6]^{-}$* . Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **73**(1–2): p. 65-69.
12. Ratcliffe, C.I., D.V. Soldatov, and J.A. Ripmeester, *Dynamics and disposition of benzene guest molecules in the micropore channels of a flexible metal-organic framework studied by  $^2H$  NMR and X-ray crystallography*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **73**(1–2): p. 71-79.
13. Schlichte, K., T. Kratzke, and S. Kaskel, *Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound  $Cu_3(BTC)_2$* . Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **73**(1–2): p. 81-88.

14. Sun, H.-L., et al., *Eight-connected three-dimensional lanthanide coordination networks constructed by pyrazine-dioxide (pzdo)*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004. **73**(1–2): p. 89-95.
15. Wan, S.-Y., et al., *Synthesis, structure and anion-exchange property of the first example of self-penetrated three-dimensional metal-organic framework with flexible three-connecting ligand and nickel(II) perchlorate*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004. **73**(1–2): p. 101-108.
16. Wei, Q., M. Nieuwenhuyzen, and S.L. James, *A manganese metal-organic framework which remains crystalline on desolvation, and which gives insight into the rotational freedom of framework aromatic groups*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004. **73**(1–2): p. 97-100.
17. Meek, S.T., J.A. Greathouse, and M.D. Allendorf, *Metal-Organic Frameworks: Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials (Adv. Mater. 2/2011)*. *advanced materials*, 2011. **23**(2): p. 141-141.
18. Panella, B. and M. Hirscher, *FUELS – HYDROGEN STORAGE | Metal–Organic Frameworks*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, Editor. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 493-496.
19. Calero, S., *9.37 - Adsorption in Metal-Organic Frameworks*, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, J. Reedijk and K. Poeppelemeier, Editors. 2013, Elsevier: Amsterdam. p. 989-1006.
20. Lee, Y.-R., J. Kim, and W.-S. Ahn, *Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013. **30**(9): p. 1667-1680.
21. Shekhah, O., et al., *MOF thin films: existing and future applications*. *Chemical Society Reviews*, 2011. **40**(2): p. 1081-1106.
22. Suh, M.P., et al., *Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks*. *chemical reviews*, 2011. **112**(2): p. 782-835.
23. Valvekens, P., F. Vermoortele, and D. De Vos, *Metal-organic frameworks as catalysts: the role of metal active sites*. *Catalysis Science & Technology*, 2013. **3**(6): p. 1435-1445.
24. Cohen, S.M., *Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal–Organic Frameworks*. *Chemical Reviews*, 2011. **112**(2): p. 970-1000.
25. Biswas, N.S.a.S., *Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites*. *chemical reviews*, 2012. **112**: p. 933-969.
26. Horcajada, P., et al., *4.433 - Porous Metal–Organic Frameworks as New Drug Carriers*, in *Comprehensive Biomaterials*, P. Ducheyne, Editor. 2011, Elsevier: Oxford. p. 559-573.



27. Getman, R.B., et al., *Review and Analysis of Molecular Simulations of Methane, Hydrogen, and Acetylene Storage in Metal–Organic Frameworks*. *chemical reviews*, 2011. **112**(2): p. 703-723.
28. Bétard, A. and R.A. Fischer, *Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications*. *chemical reviews*, 2011. **112**(2): p. 1055-1083.
29. Fang, Q., et al., *5.01 - Porous Metal–Organic Frameworks*, in *Comprehensive Nanoscience and Technology*, D.L. Andrews, G.D. Scholes, and G.P. Wiederrecht, Editors. 2011, Academic Press: Amsterdam. p. 1-20.
30. Xamena, F.X.L. and J. Gascon, *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*. 2013: Royal Society of Chemistry.
31. Farrusseng, D., *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*. 2011: Wiley.
32. MacGillivray, L.R., *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*. 2010: Wiley.
33. Deng, H., et al., *Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks*. *Science*, 2012. **336**(6084): p. 1018-1023.
34. Furukawa, H., et al., *Isorecticular Expansion of Metal–Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals*. *Inorganic Chemistry*, 2011. **50**(18): p. 9147-9152.
35. Furukawa, H., et al., *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*. *Science*, 2013. **341**(6149): p. 1230444-1230444.
36. Lillerud, K., U. Olsbye, and M. Tilset, *Designing Heterogeneous Catalysts by Incorporating Enzyme-Like Functionalities into MOFs*. *Topics in Catalysis*, 2010. **53**(13-14): p. 859-868.
37. Chavan, S., et al., *Functionalization of UiO-66 Metal–Organic Framework and Highly Cross-Linked Polystyrene with Cr(CO)<sub>3</sub>: In Situ Formation, Stability, and Photoreactivity*. *Chemistry of Materials*, 2010. **22**(16): p. 4602-4611.
38. Kandiah, M., et al., *Post-synthetic modification of the metal-organic framework compound UiO-66*. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. **20**(44): p. 9848-9851.
39. Garibay, S.J. and S.M. Cohen, *Isorecticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 topology*. *Chemical Communications*, 2010. **46**(41): p. 7700-7702.
40. Chae, H.K., et al., *A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals*. *Nature*, 2004. **427**(6974): p. 523-527.
41. Yaghi, O.M., et al., *Reticular synthesis and the design of new materials*. *Nature*, 2003. **423**(6941): p. 705-714.
42. DeCoste, J.B. and G.W. Peterson, *Metal–Organic Frameworks for Air Purification of Toxic Chemicals*. *chemical reviews*, 2014. **114**(11): p. 5695-5727.

43. Haque, E., et al., *Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **181**(1–3): p. 535-542.
44. Chen, C., et al., *Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of xylenol orange onto MIL-101(Cr)*. Chemical Engineering Journal, 2012. **183**(0): p. 60-67.
45. Haque, E., J.W. Jun, and S.H. Jhung, *Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235)*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **185**(1): p. 507-511.
46. Huo, S.-H. and X.-P. Yan, *Metal-organic framework MIL-100(Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(15): p. 7449-7455.
47. Ryder, M.R. and J.-C. Tan, *Nanoporous metal organic framework materials for smart applications*. Materials Science and Technology, 2014. **30**(13a): p. 1598-1612.
48. Li, S.-L. and Q. Xu, *Metal-organic frameworks as platforms for clean energy*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(6): p. 1656-1683.
49. Wang, C., K.E. deKrafft, and W. Lin, *Pt Nanoparticles@Photoactive Metal–Organic Frameworks: Efficient Hydrogen Evolution via Synergistic Photoexcitation and Electron Injection*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(17): p. 7211-7214.
50. He, J., et al., *Significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over CdS embedded on metal-organic frameworks*. Chemical Communications, 2013. **49**(60): p. 6761-6763.
51. Yoon, M., et al., *Proton Conduction in Metal–Organic Frameworks and Related Modularly Built Porous Solids*. Angewandte Chemie International Edition, 2013. **52**(10): p. 2688-2700.
52. Morozan, A. and F. Jaouen, *Metal organic frameworks for electrochemical applications*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(11): p. 9269-9290.
53. Saravanan, K., et al., *Lithium storage in a metal organic framework with diamondoid topology - a case study on metal formates*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(38): p. 8329-8335.
54. Xu, X., et al., *Spindle-like Mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Anode Material Prepared from MOF Template for High-Rate Lithium Batteries*. Nano Letters, 2012. **12**(9): p. 4988-4991.
55. Yang, S.J., et al., *Preparation and Exceptional Lithium Anodic Performance of Porous Carbon-Coated ZnO Quantum Dots Derived from a Metal–Organic Framework*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(20): p. 7394-7397.

56. Chaikittisilp, W., K. Ariga, and Y. Yamauchi, *A new family of carbon materials: synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(1): p. 14-19.
57. Meng, F., et al., *Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> materials prepared by solid-state thermolysis of a novel Co-MOF crystal and their superior energy storage performances for supercapacitors*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(24): p. 7235-7241.
58. Lin, C.-K., et al., *Tunability of Band Gaps in Metal–Organic Frameworks*. Inorganic Chemistry, 2012. **51**(16): p. 9039-9044.
59. Jiang, H., et al., *Development of an amorphous mesoporous TiO<sub>2</sub> nanosphere as a novel carrier for poorly water-soluble drugs: Effect of different crystal forms of TiO<sub>2</sub> carriers on drug loading and release behaviors*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **153**(0): p. 124-130.
60. Hinks, N.J., et al., *Metal organic frameworks as NO delivery materials for biological applications*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **129**(3): p. 330-334.
61. McKinlay, A.C., et al., *Exceptional Behavior over the Whole Adsorption–Storage–Delivery Cycle for NO in Porous Metal Organic Frameworks*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(31): p. 10440-10444.
62. Baati, T., et al., *In depth analysis of the in vivo toxicity of nanoparticles of porous iron(iii) metal-organic frameworks*. Chemical Science, 2013. **4**(4): p. 1597-1607.
63. Kokotailo, G.T., S.L. Lawton, and W.M. Meier, *Structure of synthetic zeolite ZSM-5*. Nature, 1978. **272**: p. 437-438.
64. Davis, M.E. and R.F. Lobo, *Zeolite and Molecular-Sieve Synthesis*. Chem. Mat., 1992. **4**(4): p. 756-768.
65. Ozin, G.A., *Nanochemistry - Synthesis in Diminishing Dimensions*. Adv. Mater., 1992. **4**(10): p. 612-649.
66. Shelef, M., *Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with N-free reductants*. Chem. Rev., 1995. **95**(1): p. 209-225.
67. van Santen, R.A. and G.J. Kramer, *Reactivity Theory of Zeolitic Bronsted Acidic Sites*. Chem. Rev., 1995. **95**(3): p. 637-660.
68. Corma, A., *Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions*. Chem. Rev., 1995. **95**(3): p. 559-614.
69. Notari, B., *Microporous crystalline titanium silicates*. Adv. Catal., 1996. **41**: p. 253-334
70. Krishna, R., B. Smit, and S. Calero, *Entropy effects during sorption of alkanes in zeolites*. Chem. Soc. Rev., 2002. **31**(3): p. 185-194.
71. Davis, M.E., *Ordered porous materials for emerging applications*. Nature, 2002. **417**(6891): p. 813-821.

72. Stein, A., *Advances in microporous and mesoporous solids - Highlights of recent progress*. Adv. Mater., 2003. **15**(10): p. 763-775.
73. Bjorgen, M., et al., *Spectroscopic evidence for a persistent benzenium cation in zeolite H-beta*. J. Am. Chem. Soc., 2003. **125**(51): p. 15863-15868.
74. Haw, J.F., et al., *The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis*. Accounts Chem. Res., 2003. **36**(5): p. 317-326.
75. Zecchina, A., et al., *Liquid hydrogen in protonic chabazite*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**(17): p. 6361-6366.
76. Perez-Ramirez, J., et al., *Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design*. Chem. Soc. Rev., 2008. **37**(11): p. 2530-2542.
77. van Bokhoven, J.A., et al., *Determining the aluminium occupancy on the active T-sites in zeolites using X-ray standing waves*. Nat. Mater., 2008. **7**(7): p. 551-555.
78. Agostini, G., et al., *In Situ XAS and XRPD Parametric Rietveld Refinement To Understand Dealumination of Y Zeolite Catalyst*. J. Am. Chem. Soc., 2010. **132**(2): p. 667-678.
79. Morris, R.E. and X.H. Bu, *Induction of chiral porous solids containing only achiral building blocks*. Nat. Chem., 2010. **2**(5): p. 353-361.
80. van Bokhoven, J.A. and C. Lamberti, *Structure of aluminum, iron, and other heteroatoms in zeolites by X-ray absorption spectroscopy*. Coord. Chem. Rev., 2014. **277**: p. 275-290.
81. Cheetham, A.K., G. Ferey, and T. Loiseau, *Open-framework inorganic materials*. Angew. Chem.-Int. Edit., 1999. **38**(22): p. 3268-3292.
82. James, S.L., *Metal-organic frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2003. **32**(5): p. 276-288.
83. Bradshaw, D., et al., *Design, chirality, and flexibility in nanoporous molecule-based materials*. Accounts Chem. Res., 2005. **38**(4): p. 273-282.
84. Ferey, G., *Hybrid porous solids: past, present, future*. Chem. Soc. Rev., 2008. **37**(1): p. 191-214.
85. O'Keeffe, M., *Design of MOF and intellectual content in reticular chemistry: a personal view*. Chem. Soc. Rev., 2009. **38**(5): p. 1215-1217.
86. Perry IV, J.J., J.A. Perman, and M.J. Zaworotko, *Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supramolecular building blocks*. Chem. Soc. Rev., 2009. **38**(5): p. 1400-1417.
87. Furukawa, H., et al., *Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks*. Science, 2010. **329**(5990): p. 424-428.
88. Farha, O.K. and J.T. Hupp, *Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal-Organic Framework Materials*. Accounts Chem. Res., 2010. **43**(8): p. 1166-1175.

89. Seeber, G., et al., *Following the self assembly of supramolecular MOFs using X-ray crystallography and cryospray mass spectrometry*. Chem. Sci., 2010. **1**(1): p. 62-67.
90. Bordiga, S., et al., *X-ray absorption spectroscopies: useful tools to understand metallorganic frameworks structure and reactivity*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(12): p. 4885-4927.
91. Zhou, H.C., J.R. Long, and O.M. Yaghi, *Introduction to Metal-Organic Frameworks*. Chem. Rev., 2012. **112**(2): p. 673-674.
92. Llabres i Xamena, F.X., I. Luz, and F.G. Cirujano, *CHAPTER 7 Strategies for Creating Active Sites in MOFs*, in *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*, F. Llabrés i Xamena and J. Gascon, Editors. 2013, The Royal Society of Chemistry. p. 237-267.
93. Colon, Y.J. and R.Q. Snurr, *High-throughput computational screening of metal-organic frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 5735-5749.
94. Schneemann, A., et al., *Flexible metal-organic frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 6062-6096.
95. Zhu, Q.L. and Q. Xu, *Metal-organic framework composites*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 5468-5512.
96. Férey, G., *Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks...Ecumenism in Chemistry*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(10): p. 3084-3098.
97. Eddaoudi, M., et al., *Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks*. Accounts Chem. Res., 2001. **34**(4): p. 319-330.
98. Long, J.R. and O.M. Yaghi, *The pervasive chemistry of metal-organic frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2009. **38**(5): p. 1213-1214.
99. Tranchemontagne, D.J., et al., *Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(5): p. 1257-1283.
100. Eddaoudi, M., et al., *Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage*. Science, 2002. **295**(5554): p. 469-472.
101. Cavka, J.H., et al., *A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability*. J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**(42): p. 13850-13851.
102. Valenzano, L., et al., *Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(7): p. 1700-1718.
103. Chavan, S., et al., *H<sub>2</sub> storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012. **14**: p. 1614-1626.

104. Müller, U., et al., *Metal-organic frameworks - prospective industrial applications*. J. Mater. Chem., 2006. **16**(7): p. 626-636.
105. Czaja, A., T. Trukhan, and U. Müller, *Industrial applications of metal-organic frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2009. **38**(5): p. 1284-1293.
106. Dinca, M. and J.R. Long, *Strong H<sub>2</sub> binding and selective gas adsorption within the microporous coordination solid Mg<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>C-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**(26): p. 9376-9377.
107. Pan, L., et al., *Separation of hydrocarbons with a microporous metal-organic framework*. Angew. Chem.-Int. Edit., 2006. **45**(4): p. 616-619.
108. Li, J.-R., R.J. Luppler, and H.C. Zhou, *Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2009. **38**(5): p. 1477-1504.
109. Britt, D., et al., *Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2009. **106**(49): p. 20637-20640.
110. Tanaka, D., et al., *Rapid preparation of flexible porous coordination polymer nanocrystals with accelerated guest adsorption kinetics*. Nat. Chem., 2010. **2**(5): p. 410-416.
111. Sato, H., et al., *Photoactivation of a nanoporous crystal for on-demand guest trapping and conversion*. Nat. Mater., 2010. **9**(8): p. 661-666.
112. Shimomura, S., et al., *Selective sorption of oxygen and nitric oxide by an electron-donating flexible porous coordination polymer*. Nat. Chem., 2010. **2**(8): p. 633-637.
113. Matsuda, R., et al., *Temperature responsive channel uniformity impacts on highly guest-selective adsorption in a porous coordination polymer*. Chem. Sci., 2010. **1**(3): p. 315-321.
114. Keskin, S., T.M. van Heest, and D.S. Sholl, *Can Metal-Organic Framework Materials Play a Useful Role in Large-Scale Carbon Dioxide Separations?* ChemSusChem, 2010. **3**(8): p. 879-891.
115. Ferey, G., et al., *Why hybrid porous solids capture greenhouse gases?* Chem. Soc. Rev., 2011. **40**(2): p. 550-562.
116. Li, J.R., J. Sculley, and H.C. Zhou, *Metal-Organic Frameworks for Separations*. Chem. Rev., 2012. **112**(2): p. 869-932.
117. Gu, Z.Y., et al., *Metal-Organic Frameworks for Analytical Chemistry: From Sample Collection to Chromatographic Separation*. Accounts Chem. Res., 2012. **45**(5): p. 734-745.
118. Qiu, S.L., M. Xue, and G.S. Zhu, *Metal-organic framework membranes: from synthesis to separation application*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 6116-6140.
119. Rodenas, T., et al., *Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation*. Nat Mater, 2014. **in press**. doi:10.1038/nmat4113.

120. Vitillo, J.G., et al., *Tailoring Metal-Organic Frameworks for CO<sub>2</sub> Capture: The Amino Effect*. ChemSusChem, 2011. **4**(9): p. 1281-1290.
121. Chaemchuen, S., et al., *Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO<sub>2</sub> adsorption to biogas green energy*. Chem. Soc. Rev., 2013. **42**(24): p. 9304-9332.
122. Cabello, C.P., et al., *Enhanced CO<sub>2</sub> adsorption capacity of amine-functionalized MIL-100(Cr) metal-organic frameworks*. CrystEngComm, 2015: p. in press. DOI: 10.1039/C4CE01265H.
123. Cychosz, K.A., R. Ahmad, and A.J. Matzger, *Liquid phase separations by crystalline microporous coordination polymers*. Chem. Sci., 2010. **1**(3): p. 293-302.
124. Kishan, M.R., et al., *Flexible metal-organic supramolecular isomers for gas separation*. Chem. Commun., 2010. **46**(4): p. 538-540.
125. Li, Y.S., et al., *Molecular Sieve Membrane: Supported Metal-Organic Framework with High Hydrogen Selectivity*. Angew. Chem.-Int. Edit., 2010. **49**(3): p. 548-551.
126. An, J., S.J. Geib, and N.L. Rosi, *High and Selective CO<sub>2</sub> Uptake in a Cobalt Adeninate Metal-Organic Framework Exhibiting Pyrimidine- and Amino-Decorated Pores*. J. Am. Chem. Soc., 2010. **132**(1): p. 38-39.
127. Van de Voorde, B., et al., *Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 5766-5788.
128. Kondo, M., et al., *Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules: {[M-2(4,4'-bpy)(3)(NO<sub>3</sub>)(4)]center dot xH(2)O}(n) (M = Co, Ni, Zn)*. Angew. Chem.-Int. Edit. Engl., 1997. **36**(16): p. 1725-1727.
129. Millward, A.R. and O.M. Yaghi, *Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**(51): p. 17998-17999.
130. Sun, D.F., et al., *An interweaving MOF with high hydrogen uptake*. J. Am. Chem. Soc., 2006. **128**(12): p. 3896-3897.
131. Li, Y.W. and R.T. Yang, *Significantly enhanced hydrogen storage in metal-organic frameworks via spillover*. J. Am. Chem. Soc., 2006. **128**(3): p. 726-727.
132. Dinca, M., et al., *Hydrogen storage in a microporous metal-organic framework with exposed Mn<sup>2+</sup> coordination sites*. J. Am. Chem. Soc., 2006. **128**(51): p. 16876-16883.
133. Forster, P.M., et al., *Adsorption of molecular hydrogen on coordinatively unsaturated Ni(II) sites in a nanoporous hybrid material*. J. Am. Chem. Soc., 2006. **128**(51): p. 16846-16850.
134. Dietzel, P.D.C., et al., *Adsorption properties and structure of CO<sub>2</sub> adsorbed on open coordination sites of metal-organic framework Ni-2(dhtp) from gas*

- adsorption, IR spectroscopy and X-ray diffraction.* Chem. Commun., 2008(41): p. 5125-5127.
135. Vitillo, J.G., et al., *Role of exposed metal sites in the hydrogen storage in MOFs.* J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**: p. 8386-8396.
  136. Ma, S.Q., et al., *Metal-organic framework from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake.* J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**(3): p. 1012-1016.
  137. Nelson, A.P., et al., *Supercritical Processing as a Route to High Internal Surface Areas and Permanent Microporosity in Metal-Organic Framework Materials.* J. Am. Chem. Soc., 2009. **131**(2): p. 458-460.
  138. Murray, L.J., M. Dinca, and J.R. Long, *Hydrogen storage in metal-organic frameworks.* Chem. Soc. Rev., 2009. **38**(5): p. 1294-1314.
  139. Han, S.S., J.L. Mendoza-Cortes, and W.A. Goddard, *Recent advances on simulation and theory of hydrogen storage in metal-organic frameworks and covalent organic frameworks.* Chem. Soc. Rev., 2009. **38**(5): p. 1460-1476.
  140. Hu, Y.H. and L. Zhang, *Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks.* Adv. Mater., 2010. **22**(20): p. E117-E130.
  141. D'Alessandro, D.M., B. Smit, and J.R. Long, *Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials.* Angew. Chem.-Int. Edit., 2010. **49**(35): p. 6058-6082.
  142. Sumida, K., et al., *Hydrogen storage and carbon dioxide capture in an iron-based sodalite-type metal-organic framework (Fe-BTT) discovered via high-throughput methods.* Chem. Sci., 2010. **1**(2): p. 184-191.
  143. Sumida, K., et al., *Hydrogen storage properties and neutron scattering studies of Mg-2(dobdc)-a metal-organic framework with open Mg<sup>2+</sup> adsorption sites.* Chem. Commun., 2011. **47**(4): p. 1157-1159.
  144. Getman, R.B., et al., *Review and Analysis of Molecular Simulations of Methane, Hydrogen, and Acetylene Storage in Metal-Organic Frameworks.* Chem. Rev., 2012. **112**(2): p. 703-723.
  145. Sumida, K., et al., *Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks.* Chem. Rev., 2012. **112**(2): p. 724-781.
  146. Suh, M.P., et al., *Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks.* Chem. Rev., 2012. **112**(2): p. 782-835.
  147. Wu, H.H., et al., *Commensurate Adsorption of Hydrocarbons and Alcohols in Microporous Metal Organic Frameworks.* Chem. Rev., 2012. **112**(2): p. 836-868.
  148. Canivet, J., et al., *Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications.* Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 5594-5617.
  149. Uzun, A. and S. Keskin, *Site characteristics in metal organic frameworks for gas adsorption.* Prog. Surf. Sci., 2014. **89**(1): p. 56-79.



150. Barea, E., C. Montoro, and J.A.R. Navarro, *Toxic gas removal - metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 5419-5430.
151. Xiao, B., et al., *High-capacity hydrogen and nitric oxide adsorption and storage in a metal-organic framework*. J. Am. Chem. Soc., 2007. **129**(5): p. 1203-1209.
152. Horcajada, P., et al., *Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging*. Nat. Mater., 2010. **9**(2): p. 172-178.
153. Horcajada, P., et al., *Metal-Organic Frameworks in Biomedicine*. Chem. Rev., 2012. **112**(2): p. 1232-1268.
154. Bunzli, J.C.G. and C. Piguet, *Lanthanide-containing molecular and supramolecular polymetallic functional assemblies*. Chem. Rev., 2002. **102**(6): p. 1897-1928.
155. Serre, C., et al., *Synthesis, characterisation and luminescent properties of a new three-dimensional lanthanide trimesate:  $M((C_6H_3)-(CO_2)_3)$  ( $M = Y, Ln$ ) or MIL-78*. J. Mater. Chem., 2004. **14**(10): p. 1540-1543.
156. Imbert, D., et al., *Lanthanide 8-hydroxyquinoline-based podates with efficient emission in the NIR range*. Chem. Commun., 2005(11): p. 1432-1434.
157. Bordiga, S., et al., *Electronic and vibrational properties of a MOF-5 metal-organic framework: ZnO quantum dot behaviour*. Chem. Commun., 2004(20): p. 2300-2301.
158. Allendorf, M.D., et al., *Luminescent metal-organic frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2009. **38**(5): p. 1330-1352.
159. Wang, J.-L., C. Wang, and W. Lin, *Metal–Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis*. ACS Catalysis, 2012. **2**(12): p. 2630-2640.
160. Cui, Y.J., et al., *Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks*. Chem. Rev., 2012. **112**(2): p. 1126-1162.
161. Heine, J. and K. Muller-Buschbaum, *Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2013. **42**(24): p. 9232-9242.
162. Cui, Y.J., B.L. Chen, and G.D. Qian, *Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications*. Coord. Chem. Rev., 2014. **273**: p. 76-86.
163. Hu, Z.C., B.J. Deibert, and J. Li, *Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 5815-5840.
164. MasPOCH, D., et al., *A nanoporous molecular magnet with reversible solvent-induced mechanical and magnetic properties*. Nat. Mater., 2003. **2**(3): p. 190-195.

165. Maspoch, D., et al., *Coexistence of ferro- and antiferromagnetic interactions in a metal-organic radical-based (6,3)-helical network with large channels*. Chem. Commun., 2005(40): p. 5035-5037.
166. Kurmoo, M., *Magnetic metal-organic frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2009. **38**(5): p. 1353-1379.
167. Zhang, W. and R.G. Xiong, *Ferroelectric Metal-Organic Frameworks*. Chem. Rev., 2012. **112**(2): p. 1163-1195.
168. Ferey, G., et al., *Mixed-valence Li/Fe-based metal-organic frameworks with both reversible redox and sorption properties*. Angew. Chem.-Int. Edit., 2007. **46**(18): p. 3259-3263.
169. Horike, S., D. Umeyama, and S. Kitagawa, *Ion Conductivity and Transport by Porous Coordination Polymers and Metal-Organic Frameworks*. Accounts Chem. Res., 2013. **46**(11): p. 2376-2384.
170. Yamada, T., et al., *Designer coordination polymers: dimensional crossover architectures and proton conduction*. Chem. Soc. Rev., 2013. **42**(16): p. 6655-6669.
171. Silva, C.G., A. Corma, and H. Garcia, *Metal-organic frameworks as semiconductors*. J. Mater. Chem., 2010. **20**(16): p. 3141-3156.
172. Stavila, V., A.A. Talin, and M.D. Allendorf, *MOF-based electronic and optoelectronic devices*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 5994-6010.
173. Qiu, S.L. and G.S. Zhu, *Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties*. Coord. Chem. Rev., 2009. **253**(23-24): p. 2891-2911.
174. Xie, Z.G., et al., *Porous Phosphorescent Coordination Polymers for Oxygen Sensing*. J. Am. Chem. Soc., 2010. **132**(3): p. 922-923.
175. Forster, P.M. and A.K. Cheetham, *Hybrid inorganic-organic solids: an emerging class of nanoporous catalysts*. Top. Catal., 2003. **24**(1-4): p. 79-86.
176. Kesanli, B. and W.B. Lin, *Chiral porous coordination networks: rational design and applications in enantioselective processes*. Coord. Chem. Rev. , 2003. **246**(1-2): p. 305-326.
177. Wu, C.D., et al., *Homochiral porous metal-organic framework for highly enantioselective heterogeneous asymmetric catalysis*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**(25): p. 8940-8941.
178. Hermes, S., et al., *Metal@MOF: Loading of Highly Porous Coordination Polymers Host Lattices by Metal Organic Chemical Vapor Deposition*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(38): p. 6237-6241.
179. Dybtsev, D.N., et al., *Homochiral metal-organic material with permanent porosity, enantioselective sorption properties, and catalytic activity*. Angew. Chem.-Int. Edit., 2006. **45**(6): p. 916-920.
180. Llabrés i Xamena, F.X., et al., *MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF*. J. Catal., 2007. **250**(2): p. 294-298.

181. Xiao, B., H.W. Hou, and Y.T. Fan, *Catalytic applications of Cu<sup>II</sup>-containing MOFs based on Nheterocyclic ligand in the oxidative coupling of 2,6-dimethylphenol*. J. Organomet. Chem., 2007. **692**(10): p. 2014-2020.
182. Goto, Y., et al., "*Clickable*" Metal-Organic Framework. J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**(44): p. 14354-14355.
183. Proch, S., et al., *Pt@MOF-177: Synthesis, Room-Temperature Hydrogen Storage and Oxidation Catalysis*. Chem.-Eur. J., 2008. **14**(27): p. 8204-8212.
184. Horike, S., et al., *Size-selective lewis acid catalysis in a microporous metal-organic framework with exposed Mn<sup>2+</sup> coordination sites*. J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**(18): p. 5854-5855.
185. Savonnet, M., et al., *Solvent free base catalysis and transesterification over basic functionalised Metal-Organic Frameworks*. Green Chem., 2009. **11**(11): p. 1729-1732.
186. Das, S., H. Kim, and K. Kim, *Metathesis in Single Crystal: Complete and Reversible Exchange of Metal Ions Constituting the Frameworks of Metal-Organic Frameworks*. J. Am. Chem. Soc., 2009. **131**(11): p. 3814-3815.
187. Gascon, J., et al., *Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts*. J. Catal., 2009. **261**(1): p. 75-87.
188. Jiang, D.M., et al., *Size Selectivity of a Copper Metal-Organic Framework and Origin of Catalytic Activity in Epoxide Alcoholysis*. Chem.-Eur. J., 2009. **15**(45): p. 12255-12262.
189. Lee, J., et al., *Metal-organic framework materials as catalysts*. Chem. Soc. Rev., 2009. **38**(5): p. 1450-1459.
190. Shultz, A.M., et al., *A Catalytically Active, Permanently Microporous MOF with Metalloporphyrin Struts*. J. Am. Chem. Soc., 2009. **131**(12): p. 4204-4205.
191. Ma, L., C. Abney, and W. Lin, *Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2009. **38**(5): p. 1248-1256.
192. Corma, A., H. Garcia, and F.X. Llabres i Xamena, *Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis*. Chem. Rev., 2010. **110**(8): p. 4606-4655.
193. Juan-Alcaniz, J., et al., *Building MOF bottles around phosphotungstic acid ships: One-pot synthesis of bi-functional polyoxometalate-MIL-101 catalysts*. J. Catal., 2010. **269**(1): p. 229-241.
194. Jiang, D.M., et al., *Copper metal-organic framework: Structure and activity in the allylic oxidation of cyclohexene with molecular oxygen*. J. Catal., 2010. **270**(1): p. 26-33.
195. Luz, I., F. Xamena, and A. Corma, *Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis with MOFs "Click" reactions with Cu-MOF catalysts*. J. Catal., 2010. **276**(1): p. 134-140.

196. Gao, S.X., et al., *Palladium nanoparticles supported on MOF-5: A highly active catalyst for a ligand- and copper-free Sonogashira coupling reaction*. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2010. **388**(1-2): p. 196-201.
197. Song, F.J., et al., *Isorecticular Chiral Metal-Organic Frameworks for Asymmetric Alkene Epoxidation: Tuning Catalytic Activity by Controlling Framework Catenation and Varying Open Channel Sizes*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010. **132**(43): p. 15390-15398.
198. Dhakshinamoorthy, A., M. Alvaro, and H. Garcia, *Metal Organic Frameworks as Solid Acid Catalysts for Acetalization of Aldehydes with Methanol*. *Adv. Synth. Catal.*, 2010. **352**(17): p. 3022-3030.
199. Dang, D.B., et al., *Homochiral Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Asymmetric Catalysis*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010. **132**(41): p. 14321-14323.
200. Liu, Y., W.M. Xuan, and Y. Cui, *Engineering Homochiral Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Asymmetric Catalysis and Enantioselective Separation*. *Adv. Mater.*, 2010. **22**(37): p. 4112-4135.
201. Li, Y.Q., et al., *Promoted H-2 Generation from NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> Thermal Dehydrogenation Catalyzed by Metal-Organic Framework Based Catalysts*. *Chem.-Eur. J.*, 2010. **16**(35): p. 10887-10892.
202. Makiura, R., et al., *Surface nano-architecture of a metal-organic framework*. *Nat. Mater.*, 2010. **9**(7): p. 565-571.
203. Lillerud, K.P., U. Olsbye, and M. Tilset, *Designing Heterogeneous Catalysts by Incorporating Enzyme-Like Functionalities into MOFs*. *Top. Catal.*, 2010. **53**(13-14): p. 859-868.
204. Oxford, G.A.E., et al., *Elucidating steric effects on enantioselective epoxidation catalyzed by (salen)Mn in metal-organic frameworks*. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2011. **334**(1-2): p. 89-97.
205. Vermoortele, F., et al., *An amino-modified Zr-terephthalate metal-organic framework as an acid-base catalyst for cross-aldol condensation*. *Chem. Commun.*, 2011. **47**(5): p. 1521-1523.
206. Ranocchiari, M. and J.A. van Bokhoven, *Catalysis by metal-organic frameworks: fundamentals and opportunities*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011. **13**: p. 6388-6396.
207. Yoon, M., R. Srirambalaji, and K. Kim, *Homochiral Metal-Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis*. *Chem. Rev.*, 2012. **112**(2): p. 1196-1231.
208. Llabres i Xamena, F.X. and J. Gascon, *CHAPTER 14 Towards Future MOF Catalytic Applications*, in *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*, F. Llabrés i Xamena and J. Gascon, Editors. 2013, The Royal Society of Chemistry. p. 406-424.
209. Vermoortele, F., P. Valvekens, and D. De Vos, *CHAPTER 8 Catalysis at the Metallic Nodes of MOFs*, in *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous*

- Catalysts*, F. Llabrés i Xamena and J. Gascon, Editors. 2013, The Royal Society of Chemistry. p. 268-288.
210. Mondloch, J.E., O.K. Farha, and J.T. Hupp, *CHAPTER 9 Catalysis at the Organic Ligands*, in *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*, F. Llabrés i Xamena and J. Gascon, Editors. 2013, The Royal Society of Chemistry. p. 289-309.
  211. Juan-Alcaniz, J., et al., *CHAPTER 10 MOFs as Nano-reactors*, in *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*, F. Llabrés i Xamena and J. Gascon, Editors. 2013, The Royal Society of Chemistry. p. 310-343.
  212. Falkowski, J.M., S. Liu, and W. Lin, *CHAPTER 11 Asymmetric Catalysis with Chiral Metal Organic Frameworks*, in *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*, F. Llabrés i Xamena and J. Gascon, Editors. 2013, The Royal Society of Chemistry. p. 344-364.
  213. Leus, K., Y.Y. Liu, and P. Van Der Voort, *Metal-Organic Frameworks as Selective or Chiral Oxidation Catalysts*. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 2014. **56**(1): p. 1-56.
  214. Liu, J.W., et al., *Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis*. *Chem. Soc. Rev.*, 2014. **43**(16): p. 6011-6061.
  215. Silva, C.G., et al., *Water Stable Zr-Benzenedicarboxylate Metal-Organic Frameworks as Photocatalysts for Hydrogen Generation*. *Chem.-Eur. J.*, 2010. **16**(36): p. 11133-11138.
  216. Garcia, H. and B. Ferrer, *CHAPTER 12 Photocatalysis by MOFs*, in *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*, F. Llabrés i Xamena and J. Gascon, Editors. 2013, The Royal Society of Chemistry. p. 365-383.
  217. Kamegawa, T., et al., *Preparation and characterization of unique inorganic-organic hybrid mesoporous materials incorporating arenetricarbonyl complexes [-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>M(CO)<sub>3</sub>-] (M = Cr, Mo)*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005. **127**(48): p. 16784-16785.
  218. Dathe, H., et al., *Metal organic frameworks based on Cu<sup>2+</sup> and benzene-1,3,5-tricarboxylate as host for SO<sub>2</sub> trapping agents*. *C. R. Chim.*, 2005. **8**(3-4): p. 753-763.
  219. Dathe, H., A. Jentys, and J.A. Lercher, *Sulfate formation on SO<sub>x</sub> trapping materials studied by Cu and S K-edge XAFS*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005. **7**(6): p. 1283-1292.
  220. Dathe, H., A. Jentys, and J.A. Lercher, *Adsorption of SO<sub>2</sub> on Ba impregnated metal organic framework materials*. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2005. **158**: p. 995-1002.
  221. Szeto, K.C., et al., *A thermally stable Pt/Y-based metal-organic framework: Exploring the accessibility of the metal Centers with spectroscopic methods using H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, and CH<sub>3</sub>CN as probes*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(43): p. 21509-21520.

222. Szeto, K.C., et al., *Characterization of a new porous Pt-containing metal-organic framework containing potentially catalytically active sites: Local electronic structure at the metal centers*. Chem. Mater., 2007. **19**(2): p. 211-220.
223. Szeto, K.C., et al., *Design, synthesis and characterization of a Pt-Gd metal-organic framework containing potentially catalytically active sites*. Dalton Trans., 2008(15): p. 2054-2060.
224. Kaye, S.S. and J.R. Long, *Matrix isolation chemistry in a porous metal-organic framework: Photochemical substitutions of N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in Zn<sub>4</sub>O[( $\eta^6$ -1,4-benzenedicarboxylate)Cr(CO)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>*. J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**(3): p. 806-807.
225. Tanabe, K.K., Z.Q. Wang, and S.M. Cohen, *Systematic functionalization of a metal-organic framework via a postsynthetic modification approach*. J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**(26): p. 8508-8517.
226. Morris, W., et al., *Crystals as molecules: Postsynthesis covalent functionalization of zeolitic imidazolate frameworks*. J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**(38): p. 12626-12627.
227. Doonan, C.J., et al., *Isorecticular Metalation of Metal–Organic Frameworks*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(27): p. 9492-9493.
228. Gadzikwa, T., et al., *A Zn-based, pillared paddlewheel MOF containing free carboxylic acids via covalent post-synthesis elaboration*. Chem. Commun., 2009(25): p. 3720-3722.
229. Ingleson, M.J., et al., *Nitric Oxide Chemisorption in a Postsynthetically Modified Metal-Organic Framework*. Inorg. Chem., 2009. **48**(21): p. 9986-9988.
230. Gadzikwa, T., et al., *Selective Bifunctional Modification of a Non-catenated Metal-Organic Framework Material via "Click" Chemistry*. J. Am. Chem. Soc., 2009. **131**(38): p. 13613-13615.
231. Ingleson, M.J., et al., *Framework functionalisation triggers metal complex binding*. Chem. Commun., 2008(23): p. 2680-2682.
232. Hong, D.Y., et al., *Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis*. Adv. Funct. Mater., 2009. **19**(10): p. 1537-1552.
233. Wang, Z. and S.M. Cohen, *Postsynthetic modification of metal-organic-frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2009. **38**(5): p. 1315-1329.
234. Deng, H.X., et al., *Multiple Functional Groups of Varying Ratios in Metal-Organic Frameworks*. Science, 2010. **327**(5967): p. 846-850.
235. Chen, B.L., S.C. Xiang, and G.D. Qian, *Metal-Organic Frameworks with Functional Pores for Recognition of Small Molecules*. Accounts Chem. Res., 2010. **43**(8): p. 1115-1124.
236. Tanabe, K.K. and S.M. Cohen, *Postsynthetic modification of metal-organic frameworks-a progress report*. Chem. Soc. Rev., 2011. **40**(2): p. 498-519.

237. Deria, P., et al., *Beyond post-synthesis modification: evolution of metal-organic frameworks via building block replacement*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 5896-5912.
238. Evans, J.D., C.J. Sumby, and C.J. Doonan, *Post-synthetic metalation of metal-organic frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 5933-5951.
239. Lu, W.G., et al., *Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 5561-5593.
240. Burrows, A.D., *CHAPTER 3 Post-synthetic Modification of MOFs*, in *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*, F. Llabrés i Xamena and J. Gascon, Editors. 2013, The Royal Society of Chemistry. p. 31-75.
241. Furukawa, S., et al., *Structuring of metal-organic frameworks at the mesoscopic/macrosopic scale*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 5700-5734.
242. Bradshaw, D., S. El-Hankari, and L. Lupica-Spagnolo, *Supramolecular templating of hierarchically porous metal-organic frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 5431-5443.
243. Shearer, G.C., et al., *Tuned to Perfection: Ironing Out the Defects in Metal-Organic Framework UiO-66*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(14): p. 4068-4071.
244. Guillerm, V., et al., *A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks*. Chem. Soc. Rev., 2014. **43**(16): p. 6141-6172.
245. Moulton, B. and M.J. Zaworotko, *Coordination polymers: toward functional transition metal sustained materials and supermolecules*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002. **6**(2): p. 117-123.
246. Subramanian, S. and M.J. Zaworotko, *Porous Solids by Design: [Zn(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(SiF<sub>6</sub>)]<sub>n</sub>·xDMF, a Single Framework Octahedral Coordination Polymer with Large Square Channels*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1995. **34**(19): p. 2127-2129.
247. Hagrman, P.J., D. Hagrman, and J. Zubieta, *Organic-Inorganic Hybrid Materials: From "Simple" Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides*. Angewandte Chemie International Edition, 1999. **38**(18): p. 2638-2684.
248. Aoyama, Y., *Functional Organic Zeolite Analogues*, in *Design of Organic Solids*, E. Weber, et al., Editors. 1998, Springer Berlin Heidelberg. p. 131-161.
249. Janiak, C., *Engineering coordination polymers towards applications*. Dalton Transactions, 2003(14): p. 2781-2804.
250. Cavka, J.H., et al., *A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(42): p. 13850-13851.

251. Eddaoudi, M., et al., *Porous Metal–Organic Polyhedra: 25 Å Cuboctahedron Constructed from 12 Cu<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> Paddle-Wheel Building Blocks*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(18): p. 4368-4369.
252. Eddaoudi, M., et al., *Cu<sub>2</sub>[o-Br-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·(DMF)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>: A Framework Deliberately Designed To Have the NbO Structure Type*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **124**(3): p. 376-377.
253. Rosi, N.L., et al., *Advances in the chemistry of metal-organic frameworks*. CrystEngComm, 2002. **4**(68): p. 401-404.
254. Hafizovic, J., et al., *The inconsistency in adsorption properties and powder XRD data of MOF-5 is rationalized by framework interpenetration and the presence of organic and inorganic species in the nanocavities*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(12): p. 3612-3620.
255. Biemmi, E., et al., *High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **117**(1-2): p. 111-117.
256. Tranchemontagne, D.J., J.R. Hunt, and O.M. Yaghi, *Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0*. Tetrahedron, 2008. **64**(36): p. 8553-8557.
257. Huang, L., et al., *Synthesis, morphology control, and properties of porous metal–organic coordination polymers*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **58**(2): p. 105-114.
258. Kyo Sung Park, Z.N., Adrien P. Cote, Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J. Uribe-Romo, Hee K. Chae, and a.O.M.Y. Michael O’Keeffe, *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. **103**(27): p. 10186-10191.
259. Cravillon, J., et al., *Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(8): p. 1410-1412.
260. Xiao-Chun Huang, Y.-Y.L., Jie-Peng Zhang, and and X.-M. Chen, *Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal–Organic Frameworks: Zinc(ii) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. **45**(10): p. 1557-1559.
261. Li, J., et al., *Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal–organic framework MOF-5*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(3): p. 1377-1382.



262. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
263. Nathalie Simon, J.M., Thierry Loiseau, Gérard Férey, *Hydrothermal synthesis and crystal structures of two open-framework fluorinated aluminum phosphates templated by 1,3-diaminopropane (ULM-4 & MIL-64)*. Solid State Sciences, 2006. **8**: p. 1361-1367.
264. Thierry Loiseau, C.M.-D., Hervé Muguerra, Gérard Férey, Mohamed Haouas, Francis Taulelle, *Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new three-dimensional aluminum-organic framework MIL-69 with 2,6-naphthalenedicarboxylate (ndc), Al(OH)(ndc)·H<sub>2</sub>O*. Comptes Rendus Chimie, 2005. **8**: p. 765-772.
265. Thierry Loiseau, L.B., Francis Taulelle, Gérard Férey, *Divalent metal incorporation in MIL-74, the super-sodalite aluminum phosphates M<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>·4tren·17H<sub>2</sub>O (M = Mg, Mn, Co) and its galliumphosphate analogs M'<sub>3</sub>Ga<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>·4tren·17H<sub>2</sub>O (M' = Mg, Mn, Co, Fe, Zn)*. Solid State Sciences, 2006. **8**: p. 346-352.
266. Christophe Volkringer, T.L., Nathalie Guillou, Gérard Férey, and M.B. Dmitry Popov, Christian Riekell, *Synthesis and structural characterization of metaleorganic frameworks with the mellitate linker M<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>[C<sub>12</sub>O<sub>12</sub>H<sub>2</sub>]\*2H<sub>2</sub>O (M = Al, Ga, In) MIL-116*. Solid State Sciences, 2013. **26**: p. 38-44.
267. Christophe Volkringer, T.L., Nathalie Guillou, Gérard Férey, Erik Elkaim, *Syntheses and structures of the MOF-type series of metal 1,4,5,8,-naphthalenetetracarboxylates M<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>[C<sub>14</sub>O<sub>8</sub>H<sub>4</sub>] (Al, Ga, In) with infinite trans-connected M–OH–M chains (MIL-122)*. Solid State Sciences, 2009. **11**.
268. Myriam Riou-Cavellec, M.S., Jean-Marc Grenèche, and G.r. Férey, *Hydrothermal synthesis, structural approach, magnetic and Mössbauer study of the layered Fe(III) carboxyethylphosphonate [Fe(OH)(H<sub>2</sub>O)(O<sub>3</sub>P-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H)] or MIL-37*. Solid State Sciences, 2000. **2**: p. 717-724.
269. Myriam Riou-Cavellec, M.S., Marc Noguès, Jean-Marc Grenèche, Gérard Férey, *Synthesis, structure and metamagnetic behaviour of a three-dimensional*

- Fe(II) carboxyethylphosphonate: [Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(O<sub>3</sub>P-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>] or MIL-38.* Solid State Sciences, 2002. **4**: p. 619-625.
270. Morgane Sanselme, M.R.-C., Jean-Marc Grenèche, and Gérard Férey, *Hydrothermal Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Layered Fe(III) Carboxymethylphosphonate: [Fe(H<sub>2</sub>O)(O<sub>3</sub>P-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>)] or MIL-49.* Journal of Solid State Chemistry, 2002. **164**(354-360).
271. Myriam Riou-Cavellec, G.F., *A new three-dimensional iron trimesate: [Fe<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(C<sub>9</sub>O<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O] or MIL-65.* Solid State Sciences, 2002. **4**: p. 1221-1225.
272. Morgane Sanselme, J.-M.G., Myriam Riou-Cavellec, Gérard Férey, *The first ferric carboxylate with a three-dimensional hybrid open-framework (MIL-82): its synthesis, structure, magnetic behavior and study of its dehydration by Mössbauer spectroscopy.* Solid State Sciences, 2004. **6**: p. 853-858.
273. Hayes, B.L., *Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light.* 2002, USA: CEM Publishing.
274. HoriKoshi, S. and N. Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis.* 2013, Weinheim. 332.
275. Sung Hwa Jung, J.-H.L., and Jong-San Chang, *Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material, Chromium Trimesate.* Bulletin of the Korean Chemical Society, 2005. **26**(6): p. 880-881.
276. Gerard Férey, C.S., Caroline Mellot-, F. Draznieks, Suzy Surble', Julien Dutour,, and a.I.n. Margiolaki, *A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction.* Angew. Chem. Int. Ed., 2004.
277. Patricia Horcajada, T.C., Christian Serre, Brigitte Gillet, Catherine Sebie, Tarek Baati, Jarrod F. Eubank, Daniela Heurtaux, Pascal Clayette, Christine Kreuz, Jong-San Chang, Young Kyu Hwang, Veronique Marsaud, Phuong-Nhi Bories, Luc Cynober, Sophie Gil, Gérard Férey, Patrick Couvreur & Ruxandra Gref, *Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging.* Nature Materials, 2010. **9**(2): p. 172-178.
278. Sung Hwa Jung, J.-H.L., Ji Woong Yoon, Christian Serre, Gérard Férey, and Jong-San Chang, *Microwave Synthesis of Chromium Terephthalate MIL-101 and Its Benzene Sorption Ability.* advanced materials, 2007. **19**: p. 121-124.
279. Nazmul Abedin Khan, I.J.K., Hwi Young Seok, Sung Hwa Jung, *Facile synthesis of nano-sized metal-organic frameworks, chromium-*

- benzenedicarboxylate, MIL-101*. Chemical Engineering Journal, 2011. **166**(3): p. 1152-1157.
280. You-Kyong Seo, G.H., In Tae Jang, Young Kyu Hwang, Chul-Ho Jun, Jong-San Chang *Microwave synthesis of hybrid inorganic–organic materials including porous Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> from Cu(II)-trimesate mixture*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **119**: p. 331-337.
281. Mueller, U., et al., *Metal-organic frameworks-prospective industrial applications*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(7): p. 626-636.
282. Hartmann, M., et al., *Adsorptive Separation of Isobutene and Isobutane on Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>*. Langmuir, 2008. **24**(16): p. 8634-8642.
283. Van Assche, T.R.C., et al., *Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **158**(0): p. 209-213.
284. James, S.L., et al., *Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(1): p. 413-447.
285. Pichon, A., A. Lazuen-Garay, and S.L. James, *Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework*. CrystEngComm, 2006. **8**(3): p. 211-214.
286. Pichon, A. and S.L. James, *An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions-insights and trends*. CrystEngComm, 2008. **10**(12): p. 1839-1847.
287. Yuan, W., et al., *Study of the mechanochemical formation and resulting properties of an archetypal MOF: Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate)*. CrystEngComm, 2010. **12**(12): p. 4063-4065.
288. Klimakow, M., et al., *Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(18): p. 5216-5221.
289. Пирсол, И., *Кавитация*.
290. Qiu, L.-G., et al., *Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines*. Chemical Communications, 2008(31): p. 3642-3644.
291. Son, W.-J., et al., *Sonochemical synthesis of MOF-5*. Chemical Communications, 2008(47): p. 6336-6338.
292. Zong-Qun Li, L.-G.Q., Tao Xu, Yun Wu, Wei Wang, Zhen-Yu Wu, Xia Jiang, *Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method*. Materials Letters, 2009. **63**: p. 78-80.

293. Schlesinger, M., et al., *Evaluation of synthetic methods for microporous metal–organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu<sub>2</sub>(btc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] and [Cu<sub>2</sub>(btc)(OH)(H<sub>2</sub>O)]*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010. **132**(1–2): p. 121-127.
294. Uemura, T., N. Yanai, and S. Kitagawa, *Polymerization reactions in porous coordination polymers*. *Chemical Society Reviews*, 2009. **38**(5): p. 1228-1236.
295. Houk, R.J.T., et al., *Silver Cluster Formation, Dynamics, and Chemistry in Metal–Organic Frameworks*. *Nano Letters*, 2009. **9**(10): p. 3413-3418.
296. Sugikawa, K., Y. Furukawa, and K. Sada, *SERS-Active Metal–Organic Frameworks Embedding Gold Nanorods*. *Chemistry of Materials*, 2011. **23**(13): p. 3132-3134.
297. Li, G., et al., *Hydrogen storage in Pd nanocrystals covered with a metal–organic framework*. *Nat Mater*, 2014. **13**(8): p. 802-806.
298. Ke, F., et al., *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF core-shell magnetic microspheres with a designable metal-organic framework shell*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(19): p. 9497-9500.
299. Alkordi, M.H., et al., *Zeolite-like Metal–Organic Frameworks as Platforms for Applications: On Metalloporphyrin-Based Catalysts*. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(38): p. 12639-12641.
300. Juan-Alcaniz, J., J. Gascon, and F. Kapteijn, *Metal-organic frameworks as scaffolds for the encapsulation of active species: state of the art and future perspectives*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(20): p. 10102-10118.
301. Huang, Y., et al., *Palladium nanoparticles supported on amino functionalized metal-organic frameworks as highly active catalysts for the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction*. *Catalysis Communications*, 2011. **14**(1): p. 27-31.
302. Yuan, B., et al., *A Highly Active Heterogeneous Palladium Catalyst for the Suzuki–Miyaura and Ullmann Coupling Reactions of Aryl Chlorides in Aqueous Media*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. **49**(24): p. 4054-4058.
303. Schröder, F., et al., *Ruthenium Nanoparticles inside Porous [Zn<sub>4</sub>O(bdc)<sub>3</sub>] by Hydrogenolysis of Adsorbed [Ru(cod)(cot)]: A Solid-State Reference System for Surfactant-Stabilized Ruthenium Colloids*. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(19): p. 6119-6130.
304. Meilikhov, M., et al., *Metals@MOFs – Loading MOFs with Metal Nanoparticles for Hybrid Functions*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010. **2010**(24): p. 3701-3714.
305. Ishida, T., et al., *One-pot N-alkylation of primary amines to secondary amines by gold clusters supported on porous coordination polymers*. *Gold Bulletin*, 2009. **42**(4): p. 267-274.

306. Cheon, Y.E. and M.P. Suh, *Enhanced Hydrogen Storage by Palladium Nanoparticles Fabricated in a Redox-Active Metal–Organic Framework*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009. **48**(16): p. 2899-2903.
307. Hwang, Y.K., et al., *Amine Grafting on Coordinatively Unsaturated Metal Centers of MOFs: Consequences for Catalysis and Metal Encapsulation*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. **47**(22): p. 4144-4148.
308. Sabo, M., et al., *Solution infiltration of palladium into MOF-5: synthesis, physisorption and catalytic properties*. *Journal of Materials Chemistry*, 2007. **17**(36): p. 3827-3832.
309. Tsuruoka, T., et al., *Controlled Self-Assembly of Metal–Organic Frameworks on Metal Nanoparticles for Efficient Synthesis of Hybrid Nanostructures*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011. **3**(10): p. 3788-3791.
310. Costa, J.S., et al., *Chemical Modification of a Bridging Ligand Inside a Metal–Organic Framework while Maintaining the 3D Structure*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008. **2008**(10): p. 1551-1554.
311. Phan, A., et al., *Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks*. *Accounts of Chemical Research*, 2009. **43**(1): p. 58-67.
312. Hafizovic, J., et al., *The Inconsistency in Adsorption Properties and Powder XRD Data of MOF-5 Is Rationalized by Framework Interpenetration and the Presence of Organic and Inorganic Species in the Nanocavities*. *Journal of the American Chemical Society*, 2007. **129**(12): p. 3612-3620.
313. Botas, J.A., et al., *Effect of Zn/Co ratio in MOF-74 type materials containing exposed metal sites on their hydrogen adsorption behaviour and on their band gap energy*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(17): p. 10834-10844.
314. Barton, T.J., et al., *Tailored Porous Materials*. *Chemistry of Materials*, 1999. **11**(10): p. 2633-2656.
315. Bordiga, S., et al., *Reactivity of Surface Species in Heterogeneous Catalysts Probed by In Situ X-ray Absorption Techniques*. *Chemical Reviews*, 2013. **113**(3): p. 1736-1850.
316. Borfecchia, E., et al., *Characterization of MOFs. 2. Long and Local Range Order Structural Determination of MOFs by Combining EXAFS and Diffraction Techniques*, in *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*, F.X. Llabrés i Xamena and J. Gascon, Editors. 2013, The Royal Society of Chemistry: Cambridge. p. 143-208.
317. Bloch, E.D., et al., *Metal Insertion in a Microporous Metal-Organic Framework Lined with 2,2'-Bipyridine*. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. **132**(41): p. 14382-14384.

318. Zhou, T.H., et al., *Postc-synthesis modification of a metalc-organic framework to construct a bifunctional photocatalyst for hydrogen production*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(11): p. 3229-3234.
319. Borfecchia, E., et al., *Insights into Adsorption of NH<sub>3</sub> on HKUST-1 Metal-Organic Framework: A Multitechnique Approach*. Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(37): p. 19839-19850.
320. Valenzano, L., et al., *Structure-activity relationships of simple molecules adsorbed on CPO-27-Ni metal-organic framework: In situ experiments vs. theory*. Catalysis Today, 2012. **182**(1): p. 67-79.
321. de Combarieu, G., et al., *In situ Fe XAFS of reversible lithium insertion in a flexible metal organic framework material*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(10): p. 1881-1884.