

VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM (MOFs): CÁC ỨNG DỤNG TỪ HẤP PHỤ KHÍ ĐẾN XÚC TÁC

Lê Thành Dũng, Nguyễn Thanh Tùng, Phan Thanh Sơn Nam*

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh

*Email: ptsnam@hcmut.edu.vn

Đến Tòa soạn: 14/11/2012; Chấp nhận đăng: 23/12/2012

TÓM TẮT

Vật liệu khung hữu cơ-kim loại (MOFs) được tạo thành từ các cầu nối hữu cơ và các tâm kim loại (làm điểm kết nối). MOFs có những tính chất độc đáo như có cấu trúc tinh thể, diện tích bề mặt riêng lớn, khung cấu trúc linh động, có thể thay đổi kích thước, hình dạng lỗ xốp và đa dạng nhóm chức hóa học bên trong lỗ xốp. Nội dung của báo cáo tổng quan này giới thiệu những nét chính về các tiềm năng ứng dụng của MOFs trong hấp phụ, tách, lưu trữ khí, trong phân tách hóa học, y sinh và xúc tác. Ngoài ra cấu trúc và tóm tắt một số phương pháp tổng hợp MOFs cũng được trình bày.

Từ khóa: khung hữu cơ - kim loại, hấp phụ, lưu trữ khí, y sinh, xúc tác

1. GIỚI THIỆU

Kể từ khi khám phá ra vật liệu rây phân tử aluminophosphate (ALPO) năm 1982 [1], sau 30 năm, vật liệu xốp ngày càng phát triển với tốc độ đáng kinh ngạc, với nhiều phát minh và nghiên cứu được công bố như vật liệu ống nano cacbon [2], vật liệu silica lỗ xốp trung bình (có đường kính lỗ xốp 2 - 50 nm) [3], vật liệu cacbon lỗ xốp trung bình [4] và vật liệu khung cơ kim vi xốp và lỗ xốp trung bình (MOFs – metal organic frameworks) [5]. So với các vật liệu xốp khác, vật liệu MOFs có những ưu điểm như: kết hợp cả thành phần hữu cơ và vô cơ, có cấu trúc dạng tinh thể trật tự ba chiều xác định, có độ xốp cao và có khả năng biến đổi cấu trúc (trước hoặc sau khi tổng hợp). Nhờ các thuận lợi đó, số lượng các công bố nghiên cứu về MOFs tăng nhanh theo cấp số nhân, tăng khoảng gấp đôi mỗi năm (có khoảng 6313 bài báo về MOFs công bố từ 1995 đến 05/2011) [6].

Vậy MOFs có thật sự là một phát minh mang tính đột phá? Với những tính chất của vật liệu vi xốp như diện tích bề mặt riêng lớn, kích thước lỗ xốp phù hợp và có thể điều chỉnh, ngay từ khi mới được phát hiện, MOFs đã được tập trung nghiên cứu ứng dụng trong hấp phụ, lưu trữ các khí như H₂ [7, 8], CH₄ [9, 10] và CO₂ [11, 12]. MOFs cũng có khả năng sử dụng trong phân tách hóa học [13, 14]. Gần đây, một hướng nghiên cứu non trẻ đang thu hút được sự chú ý của nhiều nhà khoa học lớn của thế giới là khả năng ứng dụng MOFs trong lĩnh vực xúc tác [15, 16]. Ngoài những tiềm năng ứng dụng thường thấy trong các vật liệu vi xốp truyền thống như trên, MOFs còn có thể sử dụng làm các cảm biến hóa học [17] nhờ vào những tính chất đặc biệt, trong

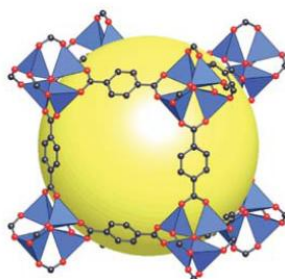
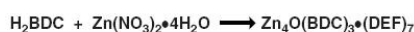
một số trường hợp là tính chất độc nhất, như tính phát quang, khả năng truyền tín hiệu, truyền điện tích và có độ bền nhiệt nhất định (bền hơn nhiều loại polyme hữu cơ). Ngoài ra, bắt đầu từ vài năm trước, MOFs bắt đầu được nghiên cứu khả năng ứng dụng trong dẫn truyền thuốc và y sinh [18]. Hiện nay, một số loại MOFs (như MOF-5, HKUST-1, ZIF-8, Al(BDC)) đã được tập đoàn hóa chất hàng đầu thế giới là BASF thương mại hóa trên quy mô công nghiệp với các sản phẩm có tên gọi Basolite™. Tuy nhiên, nhìn chung, MOFs cần được nghiên cứu cải thiện về độ bền nhiệt và hoá học cũng như đơn giản hơn nữa quy trình tổng hợp để có thể thay thế các loại vật liệu xốp truyền thống khác đang được sử dụng trong công nghiệp.

Ở Việt Nam, hướng nghiên cứu về MOFs bắt đầu từ khoảng cuối năm 2008, chủ yếu là nghiên cứu khả năng ứng dụng của vật liệu MOFs làm xúc tác dị thể [19 - 24]. Trên cơ sở phân tích các công bố nổi bật về MOFs từ 1997 – 2012, trong bài báo này, chúng tôi tóm tắt tổng quan nghiên cứu về vật liệu MOFs, từ cấu trúc, phương pháp tổng hợp đến tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực hấp phụ, tách, lưu trữ khí, phân tách hóa học, y sinh và xúc tác.

2. CẤU TRÚC VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VẬT LIỆU MOFs

2.1. Cấu trúc vật liệu MOFs

Trong cấu trúc tinh thể của vật liệu MOFs, các nhóm chức cho điện tử (chứa các nguyên tử còn cặp điện tử chưa liên kết như O, N, S, P) tạo các liên kết phối trí và cố định các cation kim loại (hầu hết là các cation kim loại chuyển tiếp) trong các cụm nguyên tử tạo thành đơn vị cấu trúc cơ bản nhất của MOFs, gọi là đơn vị cấu trúc thứ cấp (secondary building unit, SBU) [25]. Các SBU lại được nối với nhau thông qua các cầu nối hữu cơ để hình thành cấu trúc ba chiều có trật tự nghiêm ngặt trong không gian. Một ví dụ của loại cấu trúc này là cấu trúc của MOF-5 [26] được minh họa ở hình 1. MOF-5 được tổng hợp từ terephthalic acid (H₂BDC) và kẽm nitrate trong *N,N*-diethylformamide (DEF). Trong MOF-5, mỗi SBU bát diện Zn₄O(CO₂)₆ chứa bốn tứ diện ZnO₄ có chung đỉnh và sáu nguyên tử C carboxylate. Các SBU bát diện được nối với nhau bởi các cầu nối benzene. Nhờ cấu trúc khung sườn mở rộng và không có vách ngăn nên MOF-5 có độ xốp và bề mặt riêng lớn (khoảng 3500 m²/g).



$\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_3$: MOF-5

Hình 1. Cấu trúc tinh thể cơ bản của MOF-5. Hình cầu trong cấu trúc minh họa cho không gian lớn nhất có trong lỗ xốp mà không bị ảnh hưởng của các tương tác van der Waals với khung cơ kim

2.2. Các phương pháp tổng hợp vật liệu MOFs

MOFs thường được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi, dựa trên sự thay đổi độ phân cực của dung môi kết hợp với nhiệt độ thích hợp. Hỗn hợp cầu nối hữu cơ và muối kim loại hòa tan trong dung môi được nung (dưới 300 °C) trong khoảng 12 – 48 giờ để phát triển tinh thể. Các dung môi thường sử dụng là những dung môi phân cực, có nhiệt độ sôi cao như dialkyl formamide, DMSO, acetonitrile hay nước. Ưu điểm của phương pháp này là có thể thu được tinh thể MOFs có chất lượng cao để phân tích cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp là thời gian phản ứng lâu, khó tổng hợp ở quy mô lớn hơn vài gam, khó tìm được hệ dung môi phù hợp với cả độ phân cực của muối kim loại và cầu nối hữu cơ (vốn rất khác nhau) và việc thu được tinh thể chủ yếu dựa trên phương pháp thử và sai. Các yếu tố quan trọng trong phương pháp nhiệt dung môi là nhiệt độ phản ứng, nồng độ của phối tử hữu cơ và muối kim loại cũng như độ tan của chúng trong dung môi, và pH của dung dịch.

Khắc phục một số nhược điểm của phương pháp nhiệt dung môi, một số phương pháp tổng hợp MOFs khác cũng được nghiên cứu sử dụng như: nhiệt dung môi hai pha (giúp tăng độ tan của muối kim loại và cầu nối hữu cơ) [27], điện hóa [28], vi sóng [29], siêu âm [30], nghiền trực tiếp từ trạng thái rắn [31] hay phương pháp tổng hợp cao năng (high-throughput) [32]. Tuy nhiên, các cách tổng hợp này thường bộc lộ một số hạn chế như chi phí năng lượng lớn, nhiều sản phẩm phụ hay độ tinh thể của vật liệu thu được không cao.

3. ỨNG DỤNG CỦA MOFs TRONG HẤP PHỤ, TÁCH VÀ LƯU TRỮ KHÍ

3.1. Giới thiệu

Nhu cầu hấp phụ, tách và lưu trữ khí xuất phát từ mục đích tiết kiệm tài nguyên, năng lượng và bảo vệ môi trường. Các quá trình tách và tinh chế các loại khí rất quan trọng trong công nghiệp sản xuất khí, ví dụ quá trình tinh chế khí O₂ và N₂. Hai khí này nằm trong danh sách 5 hóa chất được sản xuất nhiều nhất thế giới [33]. Ngoài ra, khí H₂ và CO₂ rất được quan tâm tìm cách tách và lưu trữ. Lí do là H₂ có khả năng trở thành nguồn năng lượng mới, sạch và nhiệt lượng phù hợp để thích hợp thay thế cho nguồn năng lượng hóa thạch. Trong khi đó, CO₂, phát sinh từ quá trình khai thác và sử dụng nhiên liệu hóa thạch, vốn là nguyên nhân gây ra hiện tượng ấm lên toàn cầu. Vấn đề phát thải CO₂ luôn là chủ đề nóng của các diễn đàn, hội nghị về môi trường trên toàn thế giới; vì thế giải pháp lưu giữ, xử lý khí CO₂ đang được thế giới quan tâm. Một loại khí nữa cũng được lưu tâm là CH₄ vì đây là nguồn năng lượng sạch thay thế tốt cho năng lượng hóa thạch do trữ lượng khí thiên nhiên (với hơn 95 % thành phần là CH₄) rất dồi dào [34].

Các quy trình tinh chế khí cổ điển trong công nghiệp chủ yếu dựa vào: i) việc sử dụng các base hữu cơ (các amine) hay vô cơ (các hydroxide và oxide) để loại bỏ các khí mang tính acid như H₂S, CO₂; ii) các chuyển hóa oxi hóa, chuyển hóa dùng nhiệt hay xúc tác để loại khí tạp và iii) việc sử dụng các vật liệu rây phân tử để hấp phụ hay sử dụng các quá trình thẩm thấu màng [35]. Trong thời gian gần đây, các vật liệu xốp như zeolite, carbon hay alumina hoạt tính, carbon rây phân tử, silica gel dần được sử dụng nhiều hơn [13, 36]. Tuy nhiên, nhược điểm của các loại vật liệu trên là có khung cấu trúc cứng, khó biến đổi và khó có thể đưa vào các nhóm chức hóa học. Thuận lợi hơn các vật liệu xốp đã có, MOFs có những tính chất duy nhất như cấu trúc có thể thay đổi linh hoạt, từ đó có thể điều chỉnh kích thước, hình dạng và tính chất hóa học của các lỗ xốp. Do đó, từ khi được phát minh, MOFs đã thể hiện là một vật liệu đầy tiềm năng trong việc sử dụng làm vật liệu hấp phụ, tách và lưu giữ khí. Trong phần tiếp theo, phân tích về những tính chất duy nhất của MOFs có thể khai thác sử dụng trong tách và tinh chế khí sẽ được trình bày.

3.2. Khả năng hấp phụ và tách khí của MOFs

Khả năng hấp phụ, tách khí của một vật liệu xốp phụ thuộc vào hình dạng, kích thước và tính chất hóa lí của chất được hấp phụ, thành phần của hỗn hợp khí và của bản thân vật liệu xốp. Khả năng tách khí được xác định dựa trên sự khác biệt của lực tương tác giữa từng khí thành phần với vật liệu xốp. Sự khác biệt đó quyết định bởi các yếu tố như lập thể, động học hay cân bằng [37, 38]. Một vật liệu hấp phụ tốt cần đáp ứng các yếu tố như có khả năng hấp phụ cao, nhanh đạt đến cân bằng hấp phụ, độ chọn lọc cao, sự hấp phụ là thuận nghịch (có khả năng giải hấp) và có độ bền nhiệt chấp nhận được. Để đáp ứng tốt các yếu tố trên, các đặc điểm cấu trúc và tính chất hóa lí của vật liệu xốp như diện tích bề mặt riêng, tính chất của lỗ xốp (kích thước, thể tích, loại nhóm chức hóa học) cần có thể điều chỉnh được. Tuy nhiên việc điều chỉnh này không dễ thực hiện được với đa số các loại vật liệu xốp. Bảng 1 [13, 36] trình bày sự so sánh các đặc điểm cấu trúc và tính chất hóa lí giữa một số các loại vật liệu xốp thông dụng trong công nghiệp và vật liệu MOFs.

Bảng 1. So sánh các đặc điểm cấu trúc và tính chất hóa lí giữa một số các loại vật liệu xốp thông dụng trong công nghiệp và vật liệu MOFs

Vật liệu xốp	Đặc điểm cấu trúc và lỗ xốp	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Kích thước lỗ xốp
Silica gel	Vô định hình; hình dạng, kích thước lỗ xốp không đồng đều; các nhóm chức bề mặt chủ yếu là nhóm hydroxyl gần như trung tính.		Đường kính trung bình: 20 – 30 Å.
Alumina hoạt tính	Vô định hình; hình dạng, kích thước lỗ xốp không đồng đều; các nhóm chức bề mặt chủ yếu là nhóm hydroxyl tính axit hay bazơ.	< 1000	Đường kính trung bình: 20 – 50 Å.
Zeolite	Tinh thể; hình dạng, kích thước lỗ xốp đồng đều.		Đường kính cửa sổ mở: 3 – 10 Å.
Carbon hoạt tính	Vô định hình; hình dạng, kích thước lỗ xốp không đồng đều; độ phân cực trên bề mặt không đồng đều.		Đường kính trung bình: 3 – 100 Å.
Carbon rây phân tử	Vô định hình; kích thước lỗ xốp lớn hơn trong cacbon hoạt tính.	Đến vài ngàn [39]	Đường kính cửa sổ: 3 – 5 Å.
MOFs	Tinh thể; hình dạng, kích thước và nhóm chức bề mặt lỗ xốp có thể điều chỉnh linh hoạt.		

Việc lựa chọn vật liệu hấp phụ còn được xem xét dựa trên kích thước và một số tính chất hóa lí của khí được hấp phụ. Các tính chất đó là khả năng phân cực, độ cảm từ, momen lưỡng

cực thường trực, momen tứ cực, tính acid-base, tính oxi hóa - khử và tính chất phối trí. Các thông số trên của một số chất khí và hơi quan trọng được tóm tắt trong bảng 2 [36, 40].

Bảng 2. Tính chất hóa lí của một số khí và hơi

Khí hấp phụ	Điểm sôi (K)	Đường kính động học (Å)	Khả năng phân cực $\times 10^{25}$ (cm ³)	Momen lưỡng cực $\mu \times 10^{18}$ (esu cm)	Momen tứ cực $\times 10^{26}$ (esu cm ²)	Tính chất
H ₂	20,27	2,827–2,89	8,042	0	0,662	
N ₂	77,35	3,64–3,80	17,403	0	1,52	
O ₂	90,17	3,467	15,812	0	0,39	
CO	81,66	3,690	19,5	0,1098	2,50	σ -cho/ π -nhận
CO ₂	216,55	3,3	29,11	0	4,30	axit
NO	121,38	3,492	17,0	0,15872	–	Oxi hóa–khử, σ -cho
NO ₂	302,22	–	30,2	0,316	–	Oxi hóa–khử, σ -cho
N ₂ O	184,67	3,828	30,3	0,16083	–	Oxi hóa–khử
SO ₂	263,13	4,112	37,2–42,8	1,63305	–	Acid, σ -cho/ π -nhận, oxi hóa–khử
H ₂ S	212,84	3,623	37,82–39,5	0,97833	–	Acid, oxi hóa–khử
H ₂ O	373,15	2,641	14,5	1,8546	–	σ -cho, liên kết hidro
CH ₄	111,66	3,758	25,93	0	0	–

Hydrogen có thể được lưu giữ trong vật liệu MOFs chủ yếu bởi hấp phụ vật lí với năng lượng tương tác khoảng 4 - 8 kJ mol⁻¹. Do đó, các nghiên cứu hiện nay đa số được thực hiện ở 77 K. Các tính toán lí thuyết cho thấy cần năng lượng tương tác khoảng 15 kJ.mol⁻¹ để H₂ có thể được lưu giữ ở nhiệt độ phòng và áp suất 1,5 - 20 bar [41]. Các phương pháp phân tích hóa lí hiện đại như phương pháp nhiễu xạ/tán xạ neutron [42 - 46] hay các tính toán lí thuyết [47] cho thấy những vị trí có thể tương tác với phân tử hydrogen trong một số vật liệu MOFs là tâm kim loại chưa bão hòa số phối trí và cầu nối hữu cơ. Do đó, để tăng năng lượng hấp phụ vật lí lưu giữ H₂, có 3 cách tiếp cận: i) điều chỉnh kích thước lỗ xốp của MOFs gần với kích thước của phân tử H₂ (đường kính động học 2,827 - 2,89 Å) nhằm tăng tương tác giữa phân tử H₂ với thành vật liệu; ii) đưa vào khung MOFs các tâm kim loại mở (chưa bão hòa số liên kết phối trí) làm tâm tương tác với H₂; iii) tối ưu hóa cấu trúc cầu nối hữu cơ làm tăng tương tác với phân tử H₂.

Nghiên cứu cho thấy một số loại MOFs có thể hấp phụ chọn lọc H₂ từ hỗn hợp với N₂ ở 77 K theo cơ chế chọn lọc kích thước/hình dạng như Mn(HCOO)₂ [48], Sm₄Co₃(pyta)₆(H₂O)_x (H₃pyta = 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid) [49], Cu(F-pymo)₂ (F-Hpymo = 5-fluoro-2-

hydroxypyrimidine) [50], $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}^{\text{II}}$ (Tp = hydrotris(pyrazolyl)borate) [51], $\text{Yb}_4(\text{TATB})_{8/3}(\text{SO}_4)_2$ (PCN-17) (TATB - 4,4',4''-s-triazine-2,4,6-triyltribenzoate) [52], và $\text{Mg}(\text{ndc})_3$ (ndc = 2,6-naphthalenedicarboxylate) [53]. Theo một cơ chế khác, trong cấu trúc của $\text{Zn}_3(\text{bdc})_3[\text{Cu}(\text{Pyen})]$ (H_2bdc = benzene-1,4-dicarboxylic acid; PyenH_2 = 5-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyridine-3-carbaldehyde) có chứa các tâm kim loại mở Cu làm tăng khả năng hấp phụ H_2 [54]. Các tính toán lí thuyết ab initio cho thấy năng lượng tương tác giữa hydrogen và dẫn xuất benzene có thể tăng nếu gắn các nhóm thế cho điện tử trên vòng benzene [55]. Hiệu quả trong lưu giữ hydrogen của việc biến đổi cấu trúc cầu nối hữu cơ theo hướng này vẫn chưa được nghiên cứu cụ thể trên vật liệu MOFs.

CO_2 có kích thước lớn hơn H_2 (đường kính động học 3.3 Å), khả năng phân cực lớn và đặc biệt là có momen tứ cực (bảng 2). Với các tính chất đó, CO_2 có thể được tách giữ chọn lọc từ hỗn hợp khí bởi vật liệu MOFs theo cơ chế tách theo kích thước/cấu trúc hay dựa vào khả năng tương tác mạnh của CO_2 với vật liệu. Nghiên cứu cho thấy một số loại MOFs có thể tách chọn lọc CO_2 từ hỗn hợp với CH_4 dựa trên sự khác biệt về momen tứ cực (bảng 2) như $\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dpni})$ [56], $\text{Mn}(\text{ndc})$ [57] và $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ [58].

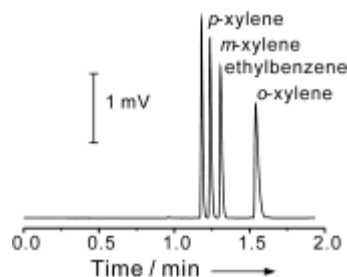
Một loại vật liệu khác cũng thuộc họ khung hữu cơ - kim loại là vật liệu khung imidazole kiểu zeolite (ZIFs - zeolitic imidazolate frameworks), trong đó các cation kim loại (ví dụ: Zn^{2+} hay Co^{2+}) được phối trí bởi các ligand thuộc họ imidazolate (IM). Đối với CO_2 , ZIFs là vật liệu hấp phụ chọn lọc CO_2 tốt nhất hiện nay do tương tác lưỡng cực/tứ cực mạnh của CO_2 với các nguyên tử N trong vật liệu [13]. Một số nghiên cứu lí thuyết và thực nghiệm cho thấy khả năng hấp phụ CO_2 chủ yếu phụ thuộc vào các hiệu ứng gây bởi các nhóm chức hơn là kích thước lỗ xốp trong vật liệu ZIFs [59, 60]. Các nghiên cứu này cho thấy các nhóm chức trong vật liệu ZIFs càng phân cực, khả năng hấp phụ CO_2 càng cao: $-\text{NO}_2$ (ZIF-78) > $-\text{CN}$, $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$ (ZIF-82, -81, -69) > $-\text{C}_6\text{H}_6$, $-\text{Me}$ (ZIF-68, -79) > $-\text{H}$ (ZIF-70) > carbon BPL [59]. Nhóm tác giả Morris và nhóm nghiên cứu của tác giả Yaghi đã nghiên cứu so sánh khả năng hấp phụ CO_2 trên 5 vật liệu ZIFs cùng cấu trúc hình học nhưng mang các nhóm chức khác nhau như $-\text{Cl}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CN}$, $-\text{NH}_2$ và $-\text{OH}$ [60]. Các vật liệu này có diện tích bề mặt riêng không cách biệt nhau nhiều (dao động trong khoảng 564 đến 1110 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Kết quả cho thấy ZIF-96 (có gắn hai nhóm chức $-\text{CN}$ và $-\text{NH}_2$ cùng gắn trên phân tử imidazole) có khả năng hấp phụ CO_2 tốt nhất (960 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ở 800 torr và 298K). Các tác giả cho rằng, khả năng hấp phụ cao của ZIF-96 có thể là do sự kết hợp của hai loại tương tác: tương tác tĩnh điện và tương tác van der Waals mạnh do khả năng phân cực của các nhóm chức trong cấu trúc.

CH_4 có kích thước (đường kính động học 3.758 Å, bảng 2) lớn hơn H_2 và CO_2 . Tuy CH_4 không có momen tứ cực như CO_2 nhưng cũng có khả năng phân cực khá lớn (bảng 2). Một vật liệu hấp phụ tốt CH_4 cần có diện tích bề mặt riêng lớn, thể tích rỗng lớn, mật độ khung thấp và năng lượng tương tác giữa khung vật liệu với phân tử CH_4 lớn [61]. Một số nghiên cứu cho thấy việc gắn các nhóm thế Br trên vòng thơm của các cầu nối hữu cơ dẫn xuất di carboxylate tạo ra các tâm tương tác với CH_4 mạnh hơn cho vật liệu MOF [61]. Một số nghiên cứu khác cũng cho thấy phân tử CH_4 tương tác mạnh với vòng thơm hay vòng boroxine [62].

4. ỨNG DỤNG CỦA MOFs TRONG PHÂN TÁCH HÓA HỌC

Với những ưu điểm như diện tích bề mặt riêng lớn, các lỗ xốp có cấu trúc trật tự và kích thước có thể thay đổi trong khoảng rộng, nhóm chức hóa học đa dạng trên bề mặt bên trong lỗ xốp và bên ngoài, có độ bền nhiệt chấp nhận được (cao hơn nhiệt độ sử dụng trong sắc kí khí), MOFs có nhiều tiềm năng ứng dụng làm vật liệu trong phân tách hóa học và trong hóa phân tích.

Năm 2006, từ nghiên cứu đầu tiên ứng dụng MOF-508, Zn-(BDC)(4,4'-Bipy)_{0.5}, làm pha tĩnh trong cột sắc kí khí bởi Chen và cộng sự [63], các vật liệu MOFs khác sau đó cũng được nghiên cứu trong hướng ứng dụng này như MIL-47 [64], MOF-5 [65] và ZIF-8 [66]. Một loại MOF khác là MIL-101, dạng màng mỏng, đã được phủ bên trong cột mao quản sắc kí khí để tách các đồng phân xylene (*o*-xylene, *m*-xylene và *p*-xylene) và ethylbenzene trong thời gian 1,6 phút không cần sử dụng chương trình nhiệt (hình 2) [67]. Các đồng phân trên rất khó tách do nhiệt độ sôi của chúng rất gần nhau. Tính chọn lọc cao của MIL-101 (cao hơn cả các cột sắc kí mao quản trước đây) được cho là do sự khác nhau trong tương tác giữa chất được hấp phụ với vật liệu hấp phụ, nhất là tương tác với các tâm kim loại mở và do độ phân cực phù hợp của MIL-101.



Hình 2. Sắc kí đồ tách các đồng phân xylen và ethylbenzene

Các vật liệu đồng cấu trúc IRMOF-1 và IRMOF-3 phủ trong cột sắc kí mao quản có khả năng tách các hợp chất đa vòng chứa clo và brom, vốn là những chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy, rất độc cho sức khỏe con người và có khả năng tích tụ sinh học [68].

Nhóm nghiên cứu của Yan và các cộng sự gần đây công bố khả năng tách dãy đồng đẳng các alkanes (C8-C11) sử dụng ZIF-8 làm vật liệu phủ trong cột mao quản [69]. Với những tính chất độc đáo như đường kính cửa sổ nhỏ (3,4 Å), đường kính lỗ xốp lớn (11,4 Å) và tính kỵ nước của bề mặt lỗ xốp bên trong (giúp tăng tương tác van der Waals với các alkanes mạch thẳng), ZIF-8 có khả năng tách tốt các alkanes mạch thẳng từ các alkanes mạch nhánh. Kết quả nghiên cứu này cho thấy MOFs có tiềm năng ứng dụng trong công nghiệp tinh chế dầu mỏ và nâng cao chỉ số octane của xăng dầu.

Ngoài ra, một số loại MOFs đã được nghiên cứu ứng dụng làm vật liệu pha tĩnh trong sắc kí lỏng cao áp hiệu năng cao (HPLC) như [Zn₂-(bdc)(L-lac)(dmf)]·DMF [70], MIL-47 [71], MOF-5 [72,73], HKUST-1 [72], MIL-101(Cr) [74] và MIL-53(Al) [75, 76].

5. ỨNG DỤNG CỦA MOFs TRONG KỸ THUẬT Y SINH

Trong thời gian gần đây, số lượng nghiên cứu ứng dụng MOFs trong lĩnh vực y sinh, nhất là trong dẫn truyền thuốc [18] ngày càng tăng. Ngoài những đặc điểm như đa dạng về thành phần hóa học (có thể dễ dàng thay đổi kim loại hoặc cầu nối hữu cơ) cũng như về cấu trúc (nhiều dạng hình học khác nhau, đường kính lỗ xốp phân bố rộng, từ vi xốp đến lỗ xốp trung bình), một số MOFs còn có những tính chất phù hợp với y sinh như không độc [77, 78], có khả năng phân hủy sinh học. Tùy thuộc vào thành phần và cấu trúc, thời gian phân hủy của MOFs có thể từ sau vài giờ như MIL-101(Fe) [79], Bio-MIL-1 [80] đến vài tuần như M-CPO-27(M = Ni, Co) [81] và MIL-53(Fe) [82]. Với những tính chất như ưa nước/kỵ nước, có các tâm kim loại mở, khả năng chứa thuốc lớn (so với các hệ dẫn truyền khác như liposome, polymer, zeolite, ...) và có

thể giải phóng thuốc bằng tác động vật lí, MOFs cũng là vật liệu tiềm năng trong dẫn truyền thuốc.

Tiên phong trong hướng nghiên cứu này là nhóm nghiên cứu của giáo sư Férey và cộng sự tại viện Lavoisier, Pháp. Ibuprofen, 2-[4-(2-methylpropyl)phenyl]propanoic acid, một loại thuốc giảm đau và chống viêm, đã được nghiên cứu mang trong các loại MOFs lỗ xốp trung bình như MIL-100(Cr), MIL-101(Cr) [83], MIL-53(Cr), MIL-53(Fe) [82]. Cả MIL-100(Cr) và MIL-101(Cr) đều có khả năng nạp thuốc cao: 0,347 g ibuprofen/g MIL-100(Cr) và 1,376 g ibuprofen/g MIL-101(Cr). MIL-101(Cr) có thể nạp thuốc nhiều hơn do có kích thước lỗ xốp lớn hơn. Về khả năng nhả thuốc, dưới điều kiện 37 °C được giả định như điều kiện cơ thể người, MIL-100 bắt đầu nhả thuốc từ sau 2 giờ và kết thúc sau 3 ngày. Trong khi đó, MIL-101 bắt đầu nhả thuốc từ sau 8 giờ và kết thúc sau 6 ngày. Ít độc tính hơn các vật liệu MIL(Cr), nghiên cứu cho thấy MIL-53(Fe) cũng có khả năng nạp được 0,210 g ibuprofen/g MIL-53(Fe) và thời gian nhả thuốc chậm (kết thúc trong 3 ngày). Với khả năng nạp thuốc cao như vậy và thời gian nhả thuốc chậm, MIL-53 là vật liệu tiềm năng trong dẫn truyền thuốc.

Để khắc phục phần độc tính có thể có của các cầu nối hữu cơ, trong một hướng nghiên cứu khác, các phân tử có hoạt tính sinh học được sử dụng làm cầu nối hữu cơ tạo MOFs với các kim loại không độc tính (gọi là BioMOFs). Khi đó, thuốc (các cầu nối hữu cơ mang hoạt tính) được giải phóng trong quá trình phân hủy của MOFs. Các ví dụ cho hướng nghiên cứu này là Zn-MOFs mang các cầu nối amino acid [84] hay MOFs mang cầu nối là dẫn xuất adenine [85] và peptide [86].

6. ỨNG DỤNG CỦA MOFs TRONG KỸ THUẬT XÚC TÁC

Một hướng nghiên cứu khác còn khá non trẻ so với hướng hấp phụ và lưu trữ khí là sử dụng MOFs làm chất mang xúc tác hoặc biến tính MOFs làm xúc tác cho các phản ứng hóa học. Một trong những vị trí được quan tâm trong cấu trúc của MOFs là các tâm kim loại chuyển tiếp, được đánh giá có khả năng đóng vai trò như acid Lewis trong nhiều phản ứng hữu cơ [15 - 16, 87]. Đã có rất nhiều nghiên cứu về khả năng sử dụng các vị trí tâm Cu, Zn, Fe làm xúc tác cho một số phản ứng như chuyển hoá α -pinene oxide [88], acetal hoá benzaldehyde [89 - 90], cyanosilyl hoá [91 - 92], phản ứng Friedlander [93 - 94], epoxy hoá alkene [95 - 96], cộng mở vòng epoxy [97 - 100]. Trong rất nhiều kết quả đã được công bố, các loại vật liệu MOFs như HKUST-1 (hay MOF-199) hay Fe(BTC) đã chứng tỏ ưu thế vượt trội so với nhiều loại xúc tác đồng thể hay zeolite truyền thống về hiệu suất cũng như độ chọn lọc sản phẩm mong muốn [101]. Ngoài ra, một số loại MOFs được cấu tạo từ các cầu nối hữu cơ chứa nitơ (dạng amine tự do hoặc dị vòng) cũng đã được nghiên cứu làm xúc tác base Lewis cho một số phản ứng điển hình như ngưng tụ Knoevenagel [20, 24, 102 - 104] hay phản ứng Henry (hay nitroaldol hoá) [105 - 106]. Tuy nhiên, do tính base của các vị trí trên cầu nối hữu cơ còn khá yếu nên cần có những phương pháp biến tính bổ sung để tăng tính base của các loại vật liệu này [101]. Gần đây, một hướng nghiên cứu về xúc tác mới được thăm dò là khả năng sử dụng MOFs làm xúc tác cho các phản ứng ghép đôi hình thành các liên kết C-C, C-O, hay C-N liên phân tử [107 - 110]. Những kết quả triển vọng cho thấy có thể sử dụng trực tiếp MOFs làm xúc tác cho nhiều phản ứng ghép đôi cổ điển, vốn vẫn thường được khảo sát trên cơ sở xúc tác palladium truyền thống.

Từ năm 2010 trở lại đây, hướng nghiên cứu ứng dụng các vật liệu MOFs trong kỹ thuật xúc tác ngày càng thu hút sự chú ý của nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới, trong đó nổi bật có những nhóm nghiên cứu của giáo sư Garcia và cộng sự, nhóm của giáo sư Cejka và cộng sự hay nhóm của giáo sư De Vos và cộng sự. Thực tế, số lượng các bài báo chuyên ngành (ISI) về ứng

dụng của vật liệu MOFs trong lĩnh vực xúc tác xuất hiện ngày càng nhiều trên các trang web của các tập đoàn nổi tiếng thế giới như Science, Nature, American Chemical Society, Royal Society of Chemistry, ScienceDirect, WileyInterscience. Tuy nhiên, cần phải nhấn mạnh rằng các công trình nghiên cứu ứng dụng vật liệu MOFs làm xúc tác hoặc chất mang xúc tác nói trên chỉ dừng lại ở mức độ thăm dò khảo sát hoạt tính của một số vật liệu MOFs trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ và hóa dầu thông dụng. Do vật liệu MOFs là những vật liệu mới so với các loại vật liệu zeolite hay silica truyền thống, nên có thể nói đây là một lĩnh vực đang cần thêm rất nhiều nghiên cứu để có thể xây dựng được một cơ sở dữ liệu về hoạt tính xúc tác của loại vật liệu này.

7. KẾT LUẬN

Những phân tích ở trên cho thấy MOFs là ví dụ điển hình của vật liệu hóa học thế kỉ 21 mà nhà hóa học Sir Harry Kroto (đạt giải Nobel năm 1996) đã mô tả: “các hệ phân tử ở kích thước nano được lắp ráp cạnh nhau, ngày càng phức tạp hơn và mang các chức năng ngày càng cao hơn”. Tổng quan các nghiên cứu cho thấy MOFs có những tính chất độc đáo, đôi khi là duy nhất, giúp mở ra một phạm vi rộng các ứng dụng quan trọng từ hấp phụ, phân tách, xúc tác đến kĩ thuật y sinh... Tuy nhiên các nghiên cứu trên vẫn còn trong giai đoạn sơ khai và vẫn còn nhiều tiềm năng ứng dụng của MOFs chưa được nghiên cứu đến. Trong tương lai, MOFs cần được phát triển hơn nữa các phương pháp tổng hợp ở quy mô lớn và các nghiên cứu ứng dụng cần được tập trung tương xứng với số lượng vật liệu MOFs mới ngày càng tăng không ngừng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Wilson S. T., Lok B. M., Messina C. A., Cannan T. R., Flanigen E. M. - Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1146.
2. Iijima S. - Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **354** (1991) 56.
3. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. - Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature* **359** (1992) 710.
4. Ryoo R., Joo S. H., Jun S. - Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 7743.
5. Li H., Davis C. E., Groy T. L., Kelley D. G., Yaghi O. M. - Coordinatively Unsaturated Metal Centers in the Extended Porous Framework of $Zn_3(BDC)_3 \cdot 6CH_3OH$ (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate), *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 2186.
6. Theo dữ liệu của Web of Science (11/2012)
7. Suh M. P., Park H. J., Prasad T.K., Lim D. W. - Hydrogen Storage in Metal-organic Frameworks, *Chem. Rev.* **112** (2012) 782.
8. Murray L. J., Dincă M., Long J. R. - Hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1294.
9. Konstas K., Osl T., Yang Y., Batten M., Burke N., Hill A. J., Hill M. R. - Methane storage in metal organic frameworks, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 16698.
10. Makal T. A., Li J. R., Lu W., Zhou H. C. - Methane storage in advanced porous materials, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 7761.

11. Liu J., Thallapally P. K., McGrail B. P., Brown D. R., Liu J. - Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 2308.
12. Liu Y., Wang Z.U., Zhou H. C. - Recent advances in carbon dioxide capture with metal-organic frameworks, *Greenhouse Gases: Science and Technology* **2** (2012) 239.
13. Li J. R., Kuppler R. J., Zhou H. C. - Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1477.
14. Gu. Z. Y., Yang C. X., Chang N., Yan X. P. - Metal-Organic Frameworks for Analytical Chemistry: From Sample Collection to Chromatographic Separation, *Acc. Chem. Res.* **45** (2012) 734.
15. Lee J. Y., Farha O.K., Roberts J., Scheidt K. A., Nguyen S. B. T., Hupp J. T. - Metal-organic framework materials as catalysts, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1450.
16. Farrusseng D., Aguado S., Pinel C. - Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 7502.
17. Kreno L. E., Leong K., Farha O. K., Allendorf M., Duyne R. P. V., Hupp J. T. – Metal Organic Framework Materials as Chemical Sensors, *Chem. Rev.* **112** (2012) 1105.
18. Huxford R. C., Rocca J. D., Lin W. – Metal-organic frameworks as potential drug carriers, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **14** (2010) 262.
19. Nam T. S. P., Ky K. A. L., Tuan D. P. - MOF-5 as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel–Crafts alkylation reactions, *Appl. Catal., A* **382** (2010) 246.
20. Uyen P. N. T., Ky K. A. L., Nam T. S. P. - Expanding Applications of Metal-Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction, *ACS Catal.* **1** (2011) 120.
21. Lien T. L. N., Chi V. N., Giao H. D., Ky K. A. L., Nam T. S. P. - Towards applications of metal–organic frameworks in catalysis: Friedel–Crafts acylation reaction over IRMOF-8 as an efficient heterogeneous catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **349** (2011) 28.
22. Lien T. L. N., Tung T. N., Khoa D. N., Nam T. S. P. - Metal-organic framework MOF-199 as an efficient heterogeneous catalyst for the aza-Michael reaction, *Appl. Catal., A* **425** (2012) 44.
23. Nam T.S.P., Tung T.N., Quang H.L., Lien T.L.N. - Paal-Knorr reaction catalyzed by metal-organic framework IRMOF-3 as an efficient and reusable heterogeneous catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **363** (2012) 178.
24. Lien T. L. N., Hien X. T., Ky K. A. L., Nam T. S. P. – Metal-organic frameworks for catalysis: the Knoevenagel reaction using zeolite imidazolate framework ZIF-9 as an efficient heterogeneous catalyst, *Catal. Sci. Technol.* **2** (2012) 521.
25. Tranchemontagne D. J., Mendoza-Cortes J. L., O’Keeffe M., Yaghi O. M. - Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1257.
26. Li H., Eddaoudi M., O’Keeffe M., Yaghi O. M. - Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature* **402** (1999) 276.
27. Forster P. M., Thomas P. M., Cheetham A. K. - Biphasic Solvothermal Synthesis: A New Approach for Hybrid Inorganic–Organic Materials, *Chem. Mater.* **14** (2002) 17.
28. Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastré J. - Metal-organic frameworks-prospective industrial applications, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 626.

29. Ni Z., Masel R. I. - Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 12394.
30. Son W. J., Kim J., Ahn W. S. - Sonochemical synthesis of MOF-5, *Chem. Commun.* (2008) 6336.
31. Pichon A., Lazuen-Garay A., James S. L. - Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework, *CrystEngComm* **8** (2006) 211.
32. Biemmi E., Christian S., Stock N., Bein T. - High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1, *Micropor. Mesopor. Mater.* **117** (2008) 111.
33. Greenwood N. N., Earnshaw A. - *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1985.
34. Celzard A., Fierro V. - Preparing a Suitable Material Designed for Methane Storage: A Comprehensive Report, *Energy Fuels* **19** (2005) 573.
35. Kohl A. L., Nielsen R. - *Gas Purification*, Gulf Publishing, Houston, 1997.
36. Sircar S. - Basic research needs for design of adsorptive gas separation processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 5435.
37. Yang R. T. - *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, London, 1987.
38. Yang R. T. - *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.
39. Kỉ lục đến thời điểm hiện tại thuộc về MOFs với vật liệu UMCM-2 (trên 5000 m²/g): Koh K., A. Wong-Foy G., Matzger A. J. - A Porous Coordination Copolymer with over 5000 m²/g BET Surface Area, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 4184.
40. Lide D. R. - *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
41. Bhatia S. K., Myers A. L. - Optimum Conditions for Adsorptive Storage, *Langmuir*, **22** (2006) 1688.
42. Peterson V. K., Liu Y., Brown C. M., Kepert C. J. - Neutron Powder Diffraction Study of D₂ Sorption in Cu₃(1,3,5-benzenetricarboxylate)₂, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 15578.
43. Han S. S., Deng W. Q., Goddard W. A. - Improved Designs of Metal-Organic Frameworks for Hydrogen Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 6289.
44. Dincă M., Dailly A., Liu Y., Brown C. M., Neumann D. A., Long J. R. - Hydrogen Storage in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 16876.
45. Yildirim T., Hartman M. R. - Direct Observation of Hydrogen Adsorption Sites and Nanocage Formation in Metal-Organic Frameworks, *Physical Review Letters* **95** (2005) 215504.
46. Rosi N. L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D. T., Kim J., O'Keeffe M., Yaghi O. M. - Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, *Science*, **300** (2003) 1127.
47. Hu1bner O., Glo1ss A., Fichtner M., Klopfer W. - On the Interaction of Dihydrogen with Aromatic Systems, *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 3019.

48. Dybtsev D. N., Chun H., Yoon S. H., Kim D., Kim K. - Microporous manganese formate: a simple metal-organic porous material with high framework stability and highly selective gas sorption properties, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 32.
49. Li C. J., Lin Z. J., Peng M. X., Leng J. D., Yang M. M., Tong, M. L. - Novel three-dimensional 3d-4f microporous magnets exhibiting selective gas adsorption behaviour, *Chem. Commun.* (2008) 6348.
50. Navarro J. A. R., Barea E., Rodriguez-Dieguez A., Salas J. M., Ania C. O., Parra J. B., Masciocchi N., Galli S., Sironi A. - Guest-induced modification of a magnetically active ultramicroporous, gismondine-like, copper (II) coordination network, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3978.
51. Zhang Y. J., Liu T., Kanegawa S., Sato O. - Interconversion between a nonporous nanocluster and a microporous coordination polymer showing selective gas adsorption, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 912.
52. Ma S. Q., Wang X. S., Yuan D. Q., Zhou H. C. - A coordinatively linked Yb metal-organic framework demonstrates high thermal stability and uncommon gas-adsorption selectivity, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 4130.
53. Dincă M., Long J. R. - Strong H₂ binding and selective gas adsorption within the microporous coordination solid Mg₃(O₂C-C₁₀H₆-CO₂)₃, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2005) 9376.
54. Chen B., Zhao X., Putkham A., Hong K., Lobkovsky E. B., Hurtado E. J., Fletcher A. J., Thomas K. M. - Surface and quantum interactions for H₂ confined in metal-organic framework pores, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 6411.
55. Hulbner O., Gloess A., Fichtner M., Klopffer W. - On the Interaction of Dihydrogen with Aromatic Systems, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 3019.
56. Bae Y. S., Mulfort K. L., Frost H., Ryan P., Punnathanam S., Broadbelt L. J., Hupp J. T., Snurr R. Q. - Separation of CO₂ from CH₄ Using Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks, *Langmuir* **24** (2008) 8592.
57. Moon H. R., Kobayashi N., Suh M. P. - Porous Metal-Organic Framework with Coordinatively Unsaturated Mn^{II} Sites: Sorption Properties for Various Gases, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 8672.
58. Cavenati S., Grande C. A., Rodrigues A. E., Kiener C., Müller U. - Metal organic framework adsorbent for biogas upgrading, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008) 6333.
59. Banerjee R., Furukawa H., Britt D., Knobler C., O’Keeffe M., Yaghi O. M. - Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 3875.
60. Morris W., Leung B., Furukawa H., Yaghi O.K., He N., Hayashi H., Houndonougbo Y., Asta M., Laird B. B., Yaghi O. M. - A Combined Experimental-Computational Investigation of Carbon Dioxide Capture in a Series of Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 11006.
61. Düren T., Sarkisov L., Yaghi O. M., Snurr R. Q. - Design of New Materials for Methane Storage, *Langmuir* **20** (2004) 2683.
62. Mendoza-Cortés J. L., Han S. S., Furukawa H., Yaghi O. M., Goddard III W. A. - Adsorption Mechanism and Uptake of Methane in Covalent Organic Frameworks: Theory and Experiment, *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 10824.

63. Chen B., Liang C., Yang J., Contreras D. S., Clancy Y. L., Lobkovsky E. B., Yaghi O. M., Dai S. A. - Microporous Metal-Organic Framework for Gas-Chromatographic Separation of Alkanes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 1390.
64. Finsy V., Verelst H., Alaerts L., De Vos D. E., Jacobs P. A., Baron G. V., Denayer J. F. M. - Pore-Filling-Dependent Selectivity Effects in the Vapor-Phase Separation of Xylene Isomers on the Metal-Organic Framework MIL-47, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 7110.
65. Gu Z. Y., Jiang D. Q., Wang H. F., Cui X. Y., Yan X. P. - Adsorption and Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene on Two Zn-Terephthalate Metal-Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 311.
66. Luebbers M. T., Wu T., Shen L., Masel R. I. - Effects of Molecular Sieving and Electrostatic Enhancement in the Adsorption of Organic Compounds on the Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8, *Langmuir* **26** (2010) 15625.
67. Gu Z. Y., Yan X. P. - Metal-Organic Framework MIL-101 for High-Resolution Gas Chromatographic Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 1477.
68. Gu Z. Y., Jiang J. Q., Yan X. P. - Fabrication of Isoreticular Metal-Organic Framework Coated Capillary Columns for High-Resolution Gas Chromatographic Separation of Persistent Organic Pollutants, *Anal. Chem.* **83** (2011) 5093.
69. Chang N., Gu Z. Y., Yan X. P. - Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanocrystal Coated Capillary for Molecular Sieving of Branched Alkanes from Linear Alkanes along with High-Resolution Chromatographic Separation of Linear Alkanes, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 13645.
70. Nuzhdin A. L., Dybtsev D. N., Bryliakov K. P., Talsi E. P., Fedin V. P. - Enantioselective Chromatographic Resolution and One-Pot Synthesis of Enantiomerically Pure Sulfoxides over a Homochiral Zn-Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 12958.
71. Alaerts L., Kirschhock C. E. A., Maes M., van der Veen M. A., Finsy V., Depla A., Martens J. A., Baron G. V., Jacobs P. A., Denayer J. F. M., De Vos D. E. - Selective Adsorption and Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene with the Microporous Vanadium(IV) Terephthalate MIL-47, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 4293.
72. Ahmad R., Wong-Foy A. G., Matzger A. J. - Microporous Coordination Polymers as Selective Sorbents for Liquid Chromatography, *Langmuir* **25** (2009) 11977.
73. Han S., Wei Y., Valente C., Lagzi I., Gassensmith J. J., Coskun A., Stoddart J. F., Grzybowski B. A. - Chromatography in a Single Metal-Organic Framework (MOF) Crystal, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 16358.
74. Yang C. X., Yan X. P. - Metal-Organic Framework MIL-101(Cr) for High-Performance Liquid Chromatographic Separation of Substituted Aromatics, *Anal. Chem.* **83** (2011) 7144.
75. Yang C. X., Liu S. S., Wang H. F., Wang S. W., Yan X. P. - High-Performance Liquid Chromatographic Separation of Position Isomers on Metal-Organic Framework MIL-53(Al), *Analyst* **137** (2012) 133.
76. Liu S. S., Yang C. X., Wang S. W., Yan X. P. - Metal-Organic Frameworks for Reverse-Phase High-Performance Liquid Chromatography, *Analyst* **137** (2012) 816.

77. Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J. F., Heurtaux E., Clayette P., Kreuz C., Chang J. S., Hwang Y. K., Marsaud V., Bories P. N., Cynober L., Gil S., Férey G., Couvreur P., Gref R. - Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging, *Nature* **9** (2010) 172.
78. Soma C. E., Dubernet C., Barratt G., Benita S. - Investigation of the role of macrophages on the cytotoxicity of doxorubicin and doxorubicin-loaded nanoparticles on M5076 cells in vitro, *J. Control. Release* **68** (2000) 283.
79. Taylor-Pashow K. M. L., Rocca J. D., Xie Z., Tran S., Lin W. - Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 14261.
80. Miller S. R., Heurtaux D., Baati T., Horcajada P., Grenèche J. M., Serre C. - Biodegradable therapeutic MOFs for the delivery of bioactive molecules, *Chem. Commun* **46** (2010) 4526.
81. Hinks N. J., McKinlay A. C., Xiao B., Wheatley P. S., Morris R. E. - Metal organic frameworks as NO delivery materials for biological applications, *Micropor. Mesopor. Mater.* **129** (2010) 330.
82. Horcajada P., Serre C., Maurin G., Ramsahye N. A., Vallet-Regi M., Sebban M., Taulelle F., Férey G. - Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 6774.
83. Horcajada P., Serre C., Vallet-Regi M., Sebban M., Taulelle F., Férey G. - Metal-Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 5974.
84. Xie Y., Yu Z., Huang X., Wang Z., Niu L., Teng M., Li J. - Rational Design of MOFs Constructed from Modified Aromatic Amino Acids, *Chem. Eur. J.* **13** (2007) 9399.
85. Srivatsana S. G., Parvez M., Verma S. - Adenine-copper coordination polymer as an oxidative nucleozyme: implications for simple prebiotic catalytic units, *J. Inorg. Biochem.* **97** (2003) 340.
86. Manton A., Massüger L., Rabu P., Palivan C., McCusker L. B., Taubert A. - Metal-Peptide Frameworks (MPFs): “Bioinspired” Metal Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 2517.
87. Corma A., Garcia H., Xamena F. X. L. - Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* **110** (2010) 4606.
88. Alaerts L., Séguin E., Poelman H., Thibault-Starzyk F., Jacobs P. A., De Vos D. E. - Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu₃(btc)₂] (BTC=Benzen-1,3,5-tricarboxylate), *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 7353.
89. Gándara F., Gomez-Lor B., Gutiérrez-Puebla E., Iglesias M., Monge M. A., Proserpio D. M., Snejko N. - An Indium Layered MOF as Recyclable Lewis Acid Catalyst, *Chem. Mater.* **20** (2008) 72.
90. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. - Metal Organic Frameworks as Solid Acid Catalysts for Acetalization of Aldehydes with Methanol, *Adv. Synth. Catal.* **352** (2010) 3022.
91. Neogi S., Sharma M. K., Bhargava P. K. - Knoevenagel condensation and cyanosilylation reactions catalyzed by a MOF containing coordinatively unsaturated Zn(II) centers, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **299** (2009) 1.

92. Dang D., Wu P., He C., Xie Z., Duan C. - Homochiral Metal Organic-Frameworks for Heterogeneous Asymmetric Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 14321.
93. Pérez-Mayoral E., Cejka J. - [Cu₃(BTC)₂]: A Metal–Organic Framework Catalyst for the Friedlander Reaction, *ChemCatChem* **3** (2011) 157.
94. Pérez-Mayoral E., Musilova Z., Gil B., Marszalek B., Polozij M., Nachtigall P., Cejka - Synthesis of quinolines via Friedländer reaction catalyzed by CuBTC metal–organic-framework, *Dalton Trans.* **41** (2012) 4036.
95. Song F., Wang C., Falkowski J. M., Ma L., Lin M. - Isoreticular Chiral Metal–Organic Frameworks for Asymmetric Alkene Epoxidation: Tuning Catalytic Activity by Controlling Framework Catenation and Varying Open Channel Sizes, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 15390.
96. Cho S. H., Ma B., Nguyen S. T., Hupp J. T., Albrecht-Schmitt T. E. - A metal–organic framework material that functions as an enantioselective catalyst for olefin epoxidation, *Chem. Commun.* (2006) 2563.
97. Brown K., Zolezzi S., Aguirre P., Venegas-Yazigi D., Paredes-García D., Baggio R., Novak M. A., Spodine E. - [Cu(H₂btec)(bipy)]_∞: a novel metal organic framework (MOF) as heterogeneous catalyst for the oxidation of olefins, *Dalton Trans.* (2009) 1422.
98. Jiang D., Mallat T., Krumeich F., Baiker A. - Copper-based metal-organic framework for the facile ring-opening of epoxides, *J. Catal.* **257** (2008) 390.
99. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. - Metal–Organic Frameworks as Efficient Heterogeneous Catalysts for the Regioselective Ring Opening of Epoxides, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 8530.
100. Hindelang K., Vagin S. I., Anger C., Rieger B. - Tandem post-synthetic modification for functionalized metal–organic frameworks via epoxidation and subsequent epoxide ring-opening, *Chem. Commun.* **48** (2012) 2888.
101. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. - Delineating similarities and dissimilarities in the use of metal organic frameworks and zeolites as heterogeneous catalysts for organic reactions, *Dalton Trans.* **40** (2011) 6344.
102. Gascon J., Aktay U., Hernandez-Alonso M. D., van Klink G. P. M., Kapteijn F. - Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts, *J. Catal.* **261** (2009) 75.
103. Hartmann M., Fischer M. - Amino-functionalized basic catalysts with MIL-101 structure, *Microporous Mesoporous Mater.* **164** (2012) 38.
104. Xamena F. X. L., Cirujano F. G., Corma A. - An unexpected bifunctional acid base catalysis in IRMOF-3 for Knoevenagel condensation reactions, *Microporous Mesoporous Mater.* **157** (2012) 112.
105. Gu J. M., Kim W. S, Huh S. - Size-dependent catalysis by DABCO-functionalized Zn-MOF with one-dimensional channels, *Dalton Trans.* **40** (2011) 10826.
106. Yu H., Xie J., Zhong Y., Zhang F., Zhu W. - One-pot synthesis of nitroalkenes via the Henry reaction over amino-functionalized MIL-101 catalysts, *Catal. Commun.* **29** (2012) 101.

107. Wang M., Yuan B., Ma T., Jiang H., Li Y. - Ligand-free coupling of phenols and alcohols with aryl halides by a recyclable heterogeneous copper catalyst, *RSC Adv.* **2** (2012) 5528.
108. Liu H., Yin B., Gao Z., Li Y., Jiang H. - Transition-metal-free highly chemo- and regioselective arylation of unactivated arenes with aryl halides over recyclable heterogeneous catalysts, *Chem. Commun.* **48** (2012) 2033.
109. Nam T. S. P., Tung T. N., Anh H. T. - The arylation of aldehydes with arylboronic acids using metal-organic framework Ni(HBTC)BPY as an efficient heterogeneous catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **365** (2012) 95.
110. Li Z. H., Xue L. P., Wang L., Zhang S. T., Zhao B. T. - Two-Dimensional Copper-Based Metal–Organic Framework as a Robust Heterogeneous Catalyst for the N-Arylation of Imidazole with Arylboronic Acids, *Inorg. Chem. Commun.* (2012) Accepted Manuscript.

ABSTRACT

METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs): APPLICATIONS FROM GAS ADSORPTION TO CATALYSIS

Le Thanh Dung, Nguyen Thanh Tung, Phan Thanh Sơn Nam*

**HCMC University of Technology, VNU- HoChiMinh City*

**Email: ptsnam@hcmut.edu.vn*

Metal-organic frameworks (MOFs) being constructed from metal ions or clusters and bridging organic ligands (or linkers) have attracted significant attention during the past decades as promising materials. Compared to conventionally used microporous and mesoporous inorganic materials, these hybrid structures possess tremendously outstanding characteristics such as high surface area, flexible rational design through control of the architecture and functionalization of the pores. This perspective aims to introduce potential applications of MOFs in gas adsorption, separation and storage, biomedical engineering, and catalysis. Moreover, general introduction on MOFs structures and synthesis methods has also been mentioned.

Keywords: metal-organic frameworks, adsorption, gas storage, biomedical engineering, catalysis.