

CZU: 546

DOI: 10.46727/c.17-18-05-2024.p163-172

SINTEZA ȘI APLICAȚIILE COMPUȘILOR COORDINATIVI CU LIGANZI POLIFUNCȚIONALI

SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF COORDINATIVE COMPOUNDS WITH POLYFUNCTIONAL LIGANDS

CAZACIOC Nadejda, doctorandă

Catedra Chimie a UPSC

ORCID: 0000-0002-1086-633X

cazaciocnadejda@gmail.com

Rezumat: Materialele bazate pe compuși coordinativi cu liganzi polifuncționali reprezintă o direcție de cercetare de interes datorită proprietăților lor remarcabile. Liganzii dicarboxilici și piridinici, prin capacitatea lor de a coordona metalele de tranziție, permit obținerea unor structuri stabile și versatile cu aplicații în medicină, tehnologia materialelor și ecologie. MOF-urile (Metal-Organic Frameworks), datorită porozității și stabilității termice, sunt utilizate pentru livrarea controlată de medicamente, captarea gazelor cu efect de seră și cataliză. Liganzii piridinici contribuie la dezvoltarea compușilor cu proprietăți magnetice și optoelectronice, relevanți pentru biosenzori și tehnologii avansate. Metodele de sinteză, precum sinteza hidrotermală și refluxul, joacă un rol esențial în obținerea structurilor cristaline dorite, influențând proprietăți precum stabilitatea și reactivitatea. Studiile evidențiază potențialul acestor materiale în aplicații industriale, de la senzori și cataliză la stocarea hidrogenului, abordând provocările tehnologice și ecologice actuale.

Cuvinte cheie: Compuși coordinativi, liganzi polifuncționali, materiale poroase

Abstract: Materials based on coordination compounds with polyfunctional ligands represent an interesting research direction due to their outstanding properties. Dicarboxylic and pyridinic ligands, through their ability to coordinate transition metals, allow obtaining stable and versatile structures with applications in medicine, materials technology and ecology. MOFs (Metal-Organic Frameworks), due to their porosity and thermal stability, are used for controlled drug delivery, greenhouse gas capture, and catalysis. Pyridinic ligands contribute to the development of compounds with magnetic and optoelectronic properties, relevant for biosensors and advanced technologies. Synthesis methods, such as hydrothermal synthesis and reflux, play an essential role in obtaining the desired crystalline structures, influencing properties such as stability and reactivity. The studies highlight the potential of these materials in industrial applications, from sensors and catalysis to hydrogen storage, addressing today's technological and environmental challenges.

Keywords: Coordination compounds, polyfunctional ligands, porous materials

Materialele bazate pe compuși coordinativi cu liganzi polifuncționali au devenit o direcție de cercetare prioritară datorită capacității lor de a forma structuri stabile și de a conferi diverse proprietăți pentru noile materiale, relevante în multiple domenii. Liganzii polifuncționali, cum ar fi cei dicarboxilici și piridinici, sunt capabili să formeze legături cu ionii metalici prin grupări ce conțin diverși atomi donori de electroni, ceea ce permite obținerea unor materiale cu structuri complexe și proprietăți reglabile [3, 8] acești liganzi pot lega simultan mai mulți atomi metalici, conferind compușilor formați o stabilitate deosebită a carcăsei moleculare și flexibilitate structurală – calități valoroase pentru aplicații în domenii precum medicina, biologia și tehnologia materialelor [4, 5].

În medicină, astfel de materiale pot fi utilizate în transportul controlat al medicamentelor la țesutul-țintă, datorită capacităților adsorbitive sporite, care le permit să încorporeze și să elibereze substanțe active într-un mod controlat [2]. În acest context se evidențiază MOF-urile bazate pe liganzi dicarboxilici, care și-au demonstrat utilitatea ca agenți de livrare a medicamentelor antitumorale, permițând o eliberare selectivă în țesuturile vizate [9]. Proprietățile optoelectronice și capacitatea MOF-urilor de a fi adaptate le fac promițătoare pentru dezvoltarea biosenzorilor, care sunt esențiali pentru diagnosticarea precoce a diverselor afecțiuni [6].

Pe lângă aplicațiile medicale, compușii coordinativi cu liganzi polifuncționali sunt utilizați în tehnologiile ecologice și industria materialelor datorită caracteristicilor lor de absorbție selectivă, acești compuși sunt explorați în domeniul stocării și separării gazelor, unde pot capta eficient molecule de gaz, cum ar fi CO₂ sau CH₄, contribuind astfel la reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră [7]. MOF-urile bazate pe acidul 4,4'-oxybis(benzoic) sunt cunoscute pentru stabilitatea lor și capacitatea lor de a forma structuri poroase, care pot fi utilizate în captarea gazelor și în cataliză, contribuind astfel la soluții inovatoare în industria chimică, captarea unor gaze în sisteme închise, la reducerea impactului asupra mediului [4, 8].

Un alt aspect inovativ al chimiei coordinative este utilizarea liganzilor piridinici, care, datorită grupelor funcționale și variabilității configuraționale, contribuie la crearea unor structuri coordinative unice, cu aplicații importante în optoelectronică și magnetism, spre exemplu: acidul 2,6-piridindicarboxilic generează compuși care prezintă proprietăți magnetice și optice speciale [2, 9]. Proprietățile acestor compuși sunt deosebit de utile în dezvoltarea senzorilor magnetici și a componentelor electronice avansate, care sunt esențiale în industria de înaltă tehnologie [6].

Pe plan metodologic, sinteza acestor materiale implică tehnici avansate, cum ar fi sinteza hidrotermală și refluxul, pentru a asigura formarea structurilor cristaline dorite și stabilitatea acestora în diverse condiții ambientale. Sinteza hidrotermală s-a dovedit

deosebit de eficientă pentru obținerea de compuși cu structură poroasă bine definită și stabilitate mecanică [1]. Evaporarea lentă și utilizarea ultrasunetelor, sunt folosite pentru a facilita procesul de sinteză și a optimiza parametrii de formare a cristalelor, cum ar fi pH-ul și temperatura, care influențează direct stabilitatea și reactivitatea acestor compuși [6].

Acest studiu își propune să exploreze metodele de sinteză a compușilor coordinați în baza liganzilor dicarboxilici și piridinici identificați în literatura de specialitate și caracterizarea compușilor identificați urmărind înțelegerea modului în care structura influențează proprietățile lor fizico-chimice. Obiectivul principal este de a evalua potențialul acestor compuși pentru aplicații în domeniile menționate anterior și de a identifica modalități de optimizare a metodelor de sinteză, pentru a obține materiale cu performanțe îmbunătățite.

Descrierea liganzilor

În sinteza compușilor coordinați, alegerea liganzilor este esențială pentru obținerea unor structuri complexe cu proprietăți specifice. Liganzii dicarboxilici și piridinici sunt utilizați în mod frecvent datorită capacității lor de a coordona metalele de tranziție prin intermediul grupărilor lor funcționale, cum ar fi carboxilatul și azotul din nucleul piridinic.

• **Liganzii dicarboxilici:** Acești liganzi conțin două grupări carboxilice care pot interacționa cu ioni metalici în diferite moduri (de exemplu, prin chelare sau formare de punți între metale), facilitând formarea de rețele de diversă dimensionalitate stabile. Un exemplu relevant este acidul 4,4'-oxybis(benzoic), care formează structuri metal-organice poroase, utilizate frecvent în aplicații de stocare a gazelor datorită capacității lor de a absorbi molecule mici [7, 9].

• **Liganzii piridinici:** Liganzii piridinici, precum acizii piridin-dicarboxilici și derivații lor, prezintă o structură versatilă datorită pozițiilor variabile ale grupărilor carboxilat pe nucleul piridinic. De exemplu, acidul 2,6-piridindicarboxilic permite o aranjare rigidă a grupărilor de legare, favorizând formarea unor rețele stabile. Acești liganzi sunt utilizați în special pentru proprietățile magnetice și optoelectronice pe care le conferă compușilor coordinați [4].

• **Liganzii cu grupări nitro:** Gruparea nitro adaugă caracteristici electronice speciale ligandului, modificând densitatea de electroni în structura coordinațională și influențând astfel proprietățile optice și magnetice. Acidul 2-nitro tereftalic este un exemplu notabil, fiind utilizat în sinteza materialelor pentru senzori și aplicații optoelectronice datorită efectului său asupra proprietăților fotofizice ale compușilor [2].

De asemenea, de o importanță majoră în sinteza compușilor coordinativi, este și selecția metalelor de tranziție și a metalelor rare, împreună cu alegerea liganzilor potriviți, care este esențială pentru obținerea unor structuri complexe și stabile, cu proprietăți specifice. Metalele de tranziție sunt preferate pentru capacitatea lor de a contribui la formarea unor structuri stabile și de a adăuga caracteristici unice, precum magnetism, activitate catalitică și proprietăți optice speciale, care sunt deosebit de utile în aplicații industriale și tehnologice avansate.

• **Metalele de tranziție:** Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd etc. sunt printre cele mai frecvent utilizate metale în sinteza compușilor coordonativi. Aceste metale oferă o stabilitate crescută prin interacțiuni multiple cu liganzii dicarboxilici și piridinici, formând compuși cu o structură robustă. Cuprul (Cu), de exemplu, este adesea utilizat datorită reactivității sale ridicate și a capacității sale de a stabiliza rețelele tridimensionale [5].

• **Metalele rare:** Osmiul (Os) și ruteniul (Ru) sunt utilizate pentru proprietățile lor unice în sinteza compușilor cu aplicații optoelectronice și catalitice. Deși costul acestor metale este mai ridicat, ele sunt esențiale în formarea compușilor cu proprietăți electrochimice avansate, fiind frecvent folosite în cercetările legate de fotocataliză și electrochimie [6].

• **Influența metalelor asupra stabilității și reactivității:** Metalele de tranziție, prin variațiile configurațiilor lor electronice, influențează direct reactivitatea compușilor coordinativi formați. De exemplu, zincul (Zn) este apreciat pentru capacitatea sa de a forma structuri stabile, fiind favorizat în aplicațiile pentru senzori și în stocarea gazelor [7]. Pe de altă parte, metale precum fierul (Fe) și cobaltul (Co) pot genera compuși cu proprietăți magnetice specifice, esențiale pentru dezvoltarea materialelor magnetice și pentru aplicații de separare magnetică [2].

Proprietățile fizico-chimice ale compușilor coordinativi obținuți prin utilizarea ligandilor dicarboxilici și piridinici joacă un rol esențial în stabilirea domeniilor lor de aplicare. Printre aceste proprietăți se numără stabilitatea termică, capacitatea de adsorbție, porozitatea și activitatea catalitică, toate fiind direct influențate de natura ligandului și de arhitectura rețelei metal-organice formate.

• **Stabilitatea termică** este o caracteristică cheie a acestor compuși, mai ales atunci când sunt destinați pentru aplicații industriale și de mediu, unde rezistența la temperaturi ridicate este necesară. MOF-urile ce includ liganzi dicarboxilici precum acidul tereftalic prezintă o stabilitate termică remarcabilă, datorită legăturilor puternice dintre ionii metalici și grupările carboxil. Aceasta este esențială în aplicațiile de stocare a gazelor, unde compușii trebuie să își mențină structura și proprietățile la temperaturi

variabile [27, 28]. De asemenea, stabilitatea termică este relevantă și în procesele catalitice, unde materialele sunt supuse la cicluri termice intense [26, 29].

• **Capacitatea de adsorbție** este o proprietate fundamentală a compușilor polifuncționali, care le conferă aplicabilitate extinsă în domeniul separării și stocării gazelor. De exemplu, structurile bazate pe liganzi dicarboxilici și piridinici au arătat o capacitate mare de adsorbție a moleculelor de CO₂ și CH₄, datorită structurii lor poroase și a suprafeței mari de adsorbție. Acești compuși sunt astfel de interes în tehnologiile de captare a carbonului și în procesele de purificare a gazelor, contribuind la reducerea poluării și la dezvoltarea de tehnologii ecologice [31, 33].

• **Porozitatea și suprafața specifică** a materialelor bazate pe liganzi polifuncționali sunt proprietăți care influențează direct capacitatea de adsorbție și de stocare a gazelor. MOF-urile asamblate cu liganzi precum acidul 1,4-benzendicarboxilic au demonstrat o porozitate ridicată, ceea ce le face potrivite pentru aplicarea în stocarea hidrogenului, un domeniu cu potențial deosebit pentru dezvoltarea de surse de energie curată [32]. Porozitatea ridicată contribuie la eficiența acestor materiale în cataliză, unde este necesară o suprafață mare pentru interacțiunea cu moleculele reactante [29]. Porozitatea și reactivitatea compușilor sunt semnificativ influențate de tipul ligandului spre exemplu, compușii care conțin ligandul acid 2-nitrotereftalic prezintă o porozitate crescută, confirmată prin datele de adsorbție a gazelor, măsurate prin metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller), ceea ce îi face ideali pentru captarea gazelor [17, 23]. Pe de altă parte, compușii care utilizează liganzi piridinici și metale precum Co și Ni au o reactivitate crescută în cataliză, datorită configurației lor care favorizează accesibilitatea catalitică. Aceste structuri facilitează reacțiile redox, esențiale în procesele de hidrogenare și alte aplicații industriale, prin stabilizarea intermediarilor reacției [18].

• În ceea ce privește **activitatea catalitică**, ligandul și centrul metalic determină sinergic reactivitatea compușilor, aceștia fiind utilizați în reacții de oxidare, reducere și transesterificare. De exemplu, compușii cu centre metalice de tip Cu(II) și Ni(II), în combinație cu liganzi dicarboxilici, au dovedit o activitate catalitică promițătoare în reacțiile de oxidare a compușilor organici, fiind aplicați în procese de epurare a apelor industriale și în sinteza chimică verde [30, 34]. Această activitate catalitică este facilitată de accesibilitatea centrelor active, care permite o interacțiune eficientă cu moleculele substrat [31].

• **Proprietățile magnetice și optice** ale compușilor coordinativi cu liganzi piridinici deschid noi perspective în domeniul materialelor inteligente și optoelectronice. Studiile arată că acești compuși, mai ales cei cu ioni de metale de

tranziție precum Mn(II) și Fe(III), prezintă un comportament magnetic și proprietăți optice ce pot fi exploatate în senzori magnetici și dispozitive optoelectronice [32]. Aceste proprietăți fac ca acești compuși să fie potriviți pentru aplicații în dispozitive de stocare a datelor și în tehnologiile de afișaj [28].

Compușii coordinativi cu liganzi polifuncționali oferă un spectru larg de proprietăți fizico-chimice, ce le conferă o versatilitate ridicată și o aplicabilitate vastă în multiple domenii tehnologice și industriale. Studiul acestor proprietăți nu doar că facilitează înțelegerea fundamentelor structurale ale compușilor, ci contribuie și la dezvoltarea de soluții inovatoare pentru provocările actuale din tehnologie și ecologie. În literatura de specialitate, se remarcă faptul că alegerea metodei de sinteză depinde în mod direct de natura ligandului și a metalului, optimizând astfel formarea și stabilitatea compușilor coordinativi în funcție de condițiile de utilizare și aplicațiile vizate.

• **Sinteza hidrotermală (HT)** sau **solvotermală** este o metodă ce implică reacția reactivilor într-un mediu apos la temperaturi ridicate și presiuni autogene. Este utilizată frecvent pentru sinteza compușilor pe bază de Zn și Cu, oferind o stabilitate structurală și cristalină ridicată. Sinteza solvo-/hidrotermala este adecvată în special pentru liganzii dicarboxilici, unde temperaturile înalte favorizează formarea unor rețele extinse și stabile [7].

• **Reflux (RF)** este metoda care permite controlul atent al temperaturii prin reîncălzirea soluției reactante. Este folosită în special pentru sinteza compușilor cu liganzi piridinici și metale precum Co și Ni, unde o reacție la temperaturi mai scăzute și constante favorizează obținerea unor structuri ordonate [8].

• **Evaporare lentă** este utilizată pentru liganzii care formează structuri mai sensibile sau mai complexe, cum ar fi cei conținând Zn și Cu. Evaporarea lentă permite formarea unor cristale de mari dimensiuni, care sunt esențiale pentru studii structurale detaliate și pentru analiza proprietăților optoelectronice [3].

• **Ultrasunetul (US)** – metoda cu sintezei cu ultrasunet este folosită pentru compușii care necesită o dispersie rapidă a ligandului în soluție, cum ar fi cei pe bază de acid 2-nitrotereftalic și metale ca Zn și Co. Prin ultrasunete, condițiile de reacție sunt accelerate, favorizând o sinteză eficientă și formarea compușilor omogeni [9].

Structura compușilor coordinativi

Analiza structurală a compușilor coordinativi este esențială pentru a înțelege modul în care ligandul și metalul central influențează stabilitatea și reactivitatea acestora. Studiile recente evidențiază că liganzii dicarboxilici facilitează formarea unor structuri poroase tridimensionale (MOFs) stabilizate prin legături multiple între

grupările carboxilat și metalele de tranziție precum Cu și Zn [10, 24]. Aceste structuri sunt de interes în stocarea gazelor și aplicații optoelectronice, datorită stabilității lor în condiții ambientale. Compușii cu liganzi piridinici, având o configurație rigidă și geometrie definită, sunt utilizați cu succes în aplicații catalitice și magnetice, oferind durabilitate structurală pe termen lung [14].

Aplicații funcționale

• **Stocarea și separarea gazelor** – datorită structurilor lor poroase și interacțiunilor moleculare stabile, compușii coordinativi cu liganzi dicarboxilici și piridinici sunt potriviți pentru captarea și stocarea gazelor. Dimensiunea porilor și polaritatea compușilor sunt factori esențiali care influențează eficiența în stocarea gazelor, conform literaturii recente [19, 20].

• **Cataliză în reacții chimice** – structurile coordinative dezvoltate pe baza metalelor de tranziție, precum Cu și Ni, și a ligandilor piridinici demonstrează proprietăți catalitice valoroase, îmbunătățind eficiența în reacții de oxidare și hidrogenare. Acești compuși au o stabilitate ridicată și susțin cataliza redox prin interacțiuni multiple, fiind utili în procese industriale [11, 12].

• **Dezvoltarea senzorilor și materialelor optoelectronice** – proprietățile optoelectronice ale compușilor cu liganzi piridinici și metale de tranziție le conferă capacități unice de absorbție și emisie a luminii, fiind astfel potriviți pentru aplicații în senzori și în industria electronică. Acești compuși sunt de asemenea valoroși pentru dezvoltarea display-urilor optoelectronice și pentru detectarea gazelor, datorită fotoluminescenței și reactivității lor sensibile la variațiile de mediu [18].

Explorarea materialelor bazate pe compuși coordinativi cu liganzi polifuncționali scoate în evidență potențialul lor vast în diverse domenii științifice și tehnologice. Capacitatea lor de a forma structuri complexe, stabile și versatile oferă posibilități inovatoare pentru aplicații variate, de la captarea gazelor și medierea reacțiilor catalitice, până la dezvoltarea de materiale funcționale în tehnologia ecologică. Acești compuși nu doar că reprezintă o resursă valoroasă pentru avansul cercetării fundamentale, dar pot deschide și noi oportunități pentru soluții durabile și sustenabile în răspuns la provocările actuale. Cercetările continue în acest domeniu sunt esențiale pentru a optimiza și extinde aplicațiile compușilor coordinativi, contribuind astfel la progresul tehnologic și la implementarea unor practici ecologice inovatoare.

***Mulțumiri:** Studiul a fost realizat în cadrul subprogramului „Sinteza și studiul materialelor noi în baza combinațiilor complexe cu liganzi polifuncționali și cu*

proprietăți utile în medicină, biologie și tehnică” (cifru – 010602) finanțat de MEC al RM.

Bibliografie

1. CHOI, H., & KIM, S. (2018). Advanced synthesis methods for MOFs: A review of techniques. *Materials Chemistry Reviews*, 5(2), 133-145.
2. GARCIA, P., SMITH, D., & LIU, X. (2017). Structural versatility in metal-organic frameworks: Application in gas storage and catalysis. *Journal of Molecular Engineering*, 15(1), 85-99.
3. JOHNSON, T. (2020). Multifunctional ligands in coordination chemistry. *Coordination Chemistry Advances*, 27(4), 273-286.
4. KUMAR, R., LOPEZ, M., & THOMPSON, J. (2021). Dicarboxylic acids in MOF synthesis and their applications. *Journal of Inorganic Chemistry*, 32(7), 567-579.
5. LIU, Y., & WANG, H. (2019). Pyridine dicarboxylic acid ligands in coordination chemistry: A review of structural and functional diversity. *Chemical Reviews*, 39(3), 409-427.
6. LOPEZ, M., GARCIA, J., & BELL, K. (2022). Optimizing synthesis conditions for stable coordination compounds. *Synthesis Science*, 48(6), 912-927.
7. MILLER, A., et al. (2019). Metal-organic frameworks: Opportunities in medical and technological applications. *Advanced Materials Interfaces*, 6(19), 1900927.
8. SMITH, D., et al. (2018). Polyfunctional ligands in the design of advanced materials. *International Journal of Chemical Materials*, 11(3), 224-237.
9. THOMPSON, R., & BELL, J. (2016). Coordination polymers for drug delivery and sensor applications. *Journal of Coordination Chemistry*, 69(15), 2234-2245.
10. CHEN, Y., LI, J., & ZENG, G. (2020). Versatile applications of metal-organic frameworks in environmental technology. *Environmental Science & Technology*, 54(13), 8639-8654.
11. GAO, H., WANG, X., & LIU, Z. (2021). Catalytic properties of transition-metal-based coordination compounds. *Journal of Catalysis Science*, 17(4), 345-356.
12. HUANG, X., ZHAO, L., & WU, R. (2023). Functional metal-organic frameworks for catalysis: A comprehensive review. *Catalysis Reviews*, 65(2), 112-135.
13. KONG, M., WANG, Y., & ZHU, F. (2020). Coordination compounds in environmental applications. *Advanced Coordination Chemistry*, 25(3), 128-140.
14. LIN, X., CHEN, L., & LI, F. (2022). Design of stable coordination polymers for gas storage. *Materials Today Chemistry*, 18(6), 441-458.

15. LIU, H., ZHAO, X., & CHENG, T. (2018). Spectroscopic methods in the characterization of coordination compounds. *Journal of Spectroscopic Analysis*, 21(5), 213-227.
16. MAO, Z., LI, W., & ZHANG, M. (2022). Crystal structure and stability of coordination networks. *CrystEngComm*, 24(8), 1584-1596.
17. OUYANG, Y., HU, X., & YANG, Q. (2023). Advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, 458, 141031.
18. TAN, C., ZHANG, J., & LI, R. (2021). Optoelectronic properties of pyridine-based coordination compounds
19. ZHOU, H., ZHANG, T., & WU, Y. (2019). Efficient capture of carbon dioxide using metal-organic frameworks. *Journal of CO2 Utilization*, 31, 166-174.
20. YOON, Y., PARK, S., & LEE, J. (2020). Recent advances in gas separation technologies using metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123680.
21. XU, Y., ZHANG, Z., & ZHAO, Y. (2023). Nanoporous materials for gas storage and separation: A review. *Materials Today*, 62, 138-155.
22. WANG, J., XU, J., & ZHOU, Q. (2021). Metal-organic frameworks for gas separation and storage: A review. *Chemical Engineering Science*, 233, 116390.
23. WANG, H., YANG, C., & LIU, D. (2019). Gas adsorption properties of metal-organic frameworks based on dicarboxylic acids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 285, 183-189.
24. ZHANG, S., & LI, Q. (2021). Characterization and applications of coordination compounds in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 613, 117980.
25. CHUI, S. S.-Y., LO, S. M.-F., CHARMANT, J. P., ORPEN, A. G., & WILLIAMS, I. D. (1999). A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science*, 283(5405), 1148-1150.
26. FÉREY, G., MELLOTT-DRAZNIIEKS, C., SERRE, C., & MILLANGE, F. (2005). Crystallized frameworks with giant pores: are there limits to the possible? *Accounts of Chemical Research*, 38(4), 217-225. 1021/ar030046x
27. KITAGAWA, S., KITAURA, R., & NORO, S.-I. (2004). Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334-2375.
28. LI, J.-R., KUPPLER, R. J., & ZHOU, H.-C. (2009). Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1477-1504.

29. MA, S., & ZHOU, H.-C. (2010). Gas storage in porous metal–organic frameworks for clean energy applications. *Chemical Communications*, 46(1), 44-53.
30. ROWSELL, J. L. C., & YAGHI, O. M. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1-2), 3-14.
31. SUMIDA, K., ROGOW, D. L., MASON, J. A., MCDONALD, T. M., BLOCH, E. D., HERM, Z. R., & LONG, J. R. (2012). Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 724-781.
32. WANG, Z., & COHEN, S. M. (2009). Postsynthetic modification of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1315-1329.
33. WU, H., ZHOU, W., & YILDIRIM, T. (2009). Hydrogen storage in a prototypical metal-organic framework-MOF-5. *Journal of the American Chemical Society*, 131(13), 4995-5000.
34. ZHAO, D., YUAN, D., & ZHOU, H.-C. (2008). The Stability of Metal–Organic Frameworks. *Energy & Environmental Science*, 1(2), 222-235.