

# 金属有机骨架化合物的研究进展

王新芳<sup>1</sup>, 王新荣<sup>2</sup>, 李文博<sup>1\*</sup>, 牟芬<sup>1</sup>

<sup>1</sup>昌吉学院, 新疆 昌吉

<sup>2</sup>新特能源股份有限公司, 新疆 乌鲁木齐

Email: 516132741@qq.com, 342587845@qq.com, \*Wenboli@qq.com, 490179276@qq.com

收稿日期: 2021年8月6日; 录用日期: 2021年8月19日; 发布日期: 2021年8月26日

## 摘要

MOFs (金属有机骨架化合物)因其可设计的结构、可配置的拓扑结构、可调谐功能、易功能化的腔体、超高的孔隙率和比表面积等特性,使它在化学、生物和工业领域的应用中展现出了巨大的潜力。本文总结了MOFs合成方法及其优缺点,并总结了其影响因素,以便研究从预期目标去获得特定MOFs结构和应用性能,同时列举了金属有机骨架化合物潜在性能方面的研究进展,并对MOFs的发展前景作了展望。

## 关键词

金属有机骨架化合物, 合成方法, 影响因素, 性能

# Research Progress of Metal-Organic Skeleton Compounds

Xinfang Wang<sup>1</sup>, Xinrong Wang<sup>2</sup>, Wenbo Li<sup>1\*</sup>, Fen Mou<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Changji College, Changji Xinjiang

<sup>2</sup>Xinte Energy Co., LTD., Urumqi Xinjiang

Email: 516132741@qq.com, 342587845@qq.com, \*Wenboli@qq.com, 490179276@qq.com

Received: Aug. 6<sup>th</sup>, 2021; accepted: Aug. 19<sup>th</sup>, 2021; published: Aug. 26<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

MOFs (metal-organic skeleton compounds) have shown great potential in chemical, biological and industrial applications due to their designable structure, configurable topological structure, tunable function, easily functionalized cavity, ultra-high porosity and specific surface area, etc. In this

\*通讯作者。

paper, the synthesis methods of MOFs, their advantages and disadvantages are summarized, and the influencing factors are summarized, so as to obtain the specific structure and application properties of MOFs from the expected target. At the same time, the research progress in the potential properties of metal-organic framework compounds is listed, and the development prospect of MOFs is prospected.

## Keywords

Metal-Organic Skeleton Compounds, Synthetic Methods, Influencing Factors, Properties

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

MOFs 通常是以无机金属原子、离子以及金属簇等为配位中心, 通过多样化的配位方式与单一或多种有机配体相结合, 形成的一类高度有序的晶体材料[1]。因其可设计的结构、可配置的拓扑结构、可调谐功能、易功能化的腔体、超高的孔隙率和比表面积而受到研究人员的广泛关注, 在太阳能电池、光电催化、分子探针、荧光传感、气体吸附/储存与分离、污染物处理、磁场与介质、药物传输等领域应用中展现出了巨大的潜力[2] [3] [4], 在化学、生物和工业领域均有潜在的应用价值。金属有机骨架化合物的研究所涉及学科众多, 如配位化学、有机化学、材料化学、无机化学、生命科学以及计算机科学等, 因此 MOFs 受到越来越多课题组的关注, 研究者通过设计合适的配体, 或对有机配体进行目的性修饰, 及合理选择金属离子或离子簇半定向合成结构可调控的具有独特结构的 MOFs, 以探索多种潜在的优良性能, 也利用 MOFs 的可裁性改良其结构加以应用。本文总结了 MOFs 合成方法及其优缺点, 并总结了其影响因素, 同时列举了近年来金属有机骨架化合物的研究成果和潜在的应用性能。

## 2. 国内外 MOFs 材料的研究进展

由于连接有机配体及官能团的多样化和复杂化, 不同金属与不同配体组合形成的 MOFs 多种多样。国内外研究人员已制备出两万多种 MOFs 材料, 近年来其相关研究呈现暴增趋势, MOFs 材料中 3D 的发展尤为突出, 主要是由于其优良的稳定性、大比表面积、高孔隙率、可协调性等自身独有的特点, 在太阳能电池、光电催化、分子探针、荧光传感、气体吸附/储存与分离、污染物处理、磁场与介质、药物传输引起研究者广泛的关注。

1999 年, Yaghi [5]首次合成了由金属团簇  $Zn_4O$  构成的八面体次级结构( $Zn_4O(CO_2)_6$ )和对苯二甲酸配体桥联形成了 MOF-5, 其孔隙率达到 60%, 比表面积达到  $2900 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在 2002 年, 该课题组[6]通过修饰官能团和调节有机配体的长度得到了 IRMOF-n ( $n = 1\sim 16$ )。通过对配体改性合成的 MOF 空间结构得到扩张: 孔径和孔隙率分别在 MOF-5 的基础上扩大了 2.23 和 1.625 倍, 对气体吸附展现出优良的性能。2010 年, Lu 等人[7]采用水热法合成了具有大的孔道的  $\{[Cu_5(Tz)_9](NO_3) \cdot 8H_2O\}_n$  结构, 通过吸附性能测试表明, 对  $H_2$  和  $CO_2$  的吸附性比  $N_2$  的强, 对  $H_2$  的吸附焓为  $12.6 \text{ kJ/mol}$ , 从而可以选择性吸附  $H_2$  和  $CO_2$ 。2011 年, Mukherjee 课题组[8]报道了 3D 微米级的 Zn-MOF 是基于  $\pi$ -共轭配体 5-(4-羧基苯基乙炔基)间苯二甲酸所制备的, 在乙醇溶液中 Zn-MOF 对不同的缺电子芳族化合物的荧光强度的影响。实验表明, TNT 对 Zn-MOF 具有最大的淬灭效率, 接近 90%。2015 年, 赵斌课题[9]组合成的两种异核金属配合物对工业污

染和核污染的 $\Gamma$ 具有很低的检出限(60 ppb/1ppb),还具有的特点是对荧光的响应时间短。以上文献充分说明,研究者通过设计配体等合成很多性能优良的 MOFs 材料,并在一定程度上实现了控制金属有机骨架化合物的拓扑结构,从而构建具有特定功能和特定孔道特性的 MOFs 材料,以便研究其化学、生物和工业领域潜在的应用价值。

### 3. MOFs 材料的合成方法

MOFs 是一种有机/无机杂化材料,培养过程实质上是一个饱和溶液重结晶的过程,其合成手段较多,通常采用方法:

1) 常规溶液法:这是实验操作最常用的方法,将适当有机配体和金属盐以一定的比例溶解在单一或混合溶剂中,自然挥发,使溶液从不饱和状态或临近饱和状态达到饱和状态溶液从而析出具有一定晶形晶体的过程。实践证明,此方法中对溶剂的选择是十分重要的,不同溶剂能培养出不同结构的晶体,比较干净,可以观察到晶体在生长中的形态变化,但是要求培养的玻璃容器干净光滑,结晶过程在非震动环境下,并且培养周期相对水热法较长,可能也会有有机配体或盐的晶体析出。适合生长简单的分子或离子晶体。

2) 界面扩散法:将有机配体和金属盐分别溶于密度不同的有机溶剂,分别置于试管的上层和下层,在两种溶液之间加入缓冲层(单一溶剂或混合溶剂),以减小液面之间的扩散速率,当两种溶剂缓慢扩散接触后从而发生反应,得到更好晶形的金属有机骨架化合物。需要注意的是所选择的溶剂之间应该存在一定的密度差,从而利于界面的形成。

3) 水热法或溶剂热法:将单一或多种配体和金属盐加入聚四氟乙烯反应釜中,以水或有机溶剂或混合溶剂为溶剂,经过预先程序,在高温高压密闭的反应环境下,促使物质发生化学反应从而得到晶体。反应釜解决了常温常压下不易溶解在有机溶剂一些化合物的反应问题。这种方法反应周期较短,可以得到具有结构新颖、晶形完美、框架稳定、多孔结构的晶体配合物,且具有独特的性质[10]。水热合成法已被广泛的应用于化学研究。

4) 微波或超声波法:是利用外界能量促使反应发生,其特点是大量快速,反应时间短,粒径分布窄,为后续的其他测试提供了简便的方法[11]。但是目前,合成出的晶体质量较差,反应条件较为苛刻,且需要消耗大量的能量,不适合进行单晶结构的收录。主要适用于制备纳米级尺寸的 MOFs。

### 4. 合成 MOFs 材料的影响因素

在 MOFs 材料合成过程中,影响结果的因素诸多,主要有两方面因素:1) 内因:金属与配体的物料比例、金属中心离子类型及配位能力、有机配体的空间构型,这些都会影响 MOFs 的结构类型和性质;2) 外因:溶剂、酸碱度、阴离子、温度与时间。每个因素的变化均会影响晶体结构和性能,因此定向设计与合成具有特定结构和性能的 MOFs 存在一定的困难,具有很大的挑战性。

有机配体主要通过配位原子的自身特点、数目、间距、配体的空间立体构型和配体骨架的刚柔性等来影响,所以说配体的选择是影响配合物结构和性质的根本因素,在 MOFs 材料合成中较为常见三类配体是羧酸配体(只含有 O)、含氮有机配体(只含有 N)、混合基团配体(既含有 O 又含有 N),科研者通过将有机配体拉长或拓宽,从而获得具有大孔洞的晶体。

金属中心通过空间配位构型、电子构型、价态高低、半径大小和软硬程度等因素来影响配合物的排列方向和规律。中心体的配位数一般受自身的原子或离子半径、电荷等影响。它们本身的几何结构为配合物的结构提供了不同种类的配位模式。金属中心配位数以四配位、六配位、八配位最为常见,不同的配位数所呈现的构型也不同,如线性、三角形、四面体、三角双锥、四角锥、八面体等,如图 1 所示。

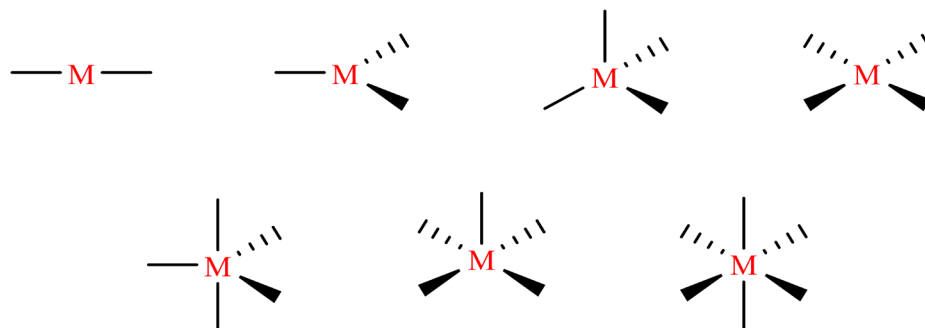


Figure 1. Common metal-center coordination patterns  
图 1. 常见金属中心配位模式

阴离子不仅可以维持金属有机骨架化合物的电荷平衡, 而且还能参与配位。阴离子通过自身的体积、形状、价态、电荷密度等和配位性能等来影响配合物的结构和性能。所以阴离子的模板效应也是调节配合物结构和性质的重要方法[12]。常用的阴离子有  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  等。

反应温度能够影响反应过程中配位基团的配位能力以及生成晶体的粒度[13], 溶剂能够影响配体的溶解度从而影响配位键的形成。此外, 反应时间、酸碱度以及反应的压力都会影响反应速率及生成晶体的质量。

## 5. MOFs 材料的应用前景

### 5.1. 传感

各类领域传感器的相关报道相继出现了很多, 如: 有机污染物检测、爆炸物检测、离子识别、分子识别、pH 检测、显现和识别指纹等, 也是当前国际安全中迫切关注的问题之一。传统的检测方法主要是基于化学传感和精密仪器测量, 但这两种方法通常很难实现快速检测。MOFs 的检测功能主要由荧光强度的淬灭或增强来实现, 其过程涉及 MOF 中金属离子(或团簇)、有机配体、客体分子(或离子)和目标探测物质之间的相互作用, 进而以探测体系的荧光性能的变化表现出来, 因此被用于快速、高效的制备化学传感器件(检测爆炸物)。2019 年, Yang 等[14]人报道了 Tb-MOF (即  $[\text{Tb}_2(4\text{-Msal})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 如图 2 所示, 其在水溶液及酸碱溶液中稳定性较高, 能够对多种酚类硝化炸药即时响应, 尤其是在检测苦味酸时表现出较高的灵敏度, 其检测限可达微摩尔级, 并且具有良好的抗干扰能力和循环再生性能, 10 次重复使用后, 其荧光衰减很小。由于这些突出的优点, 该传感器有潜力用于水体系中爆炸物的监测。

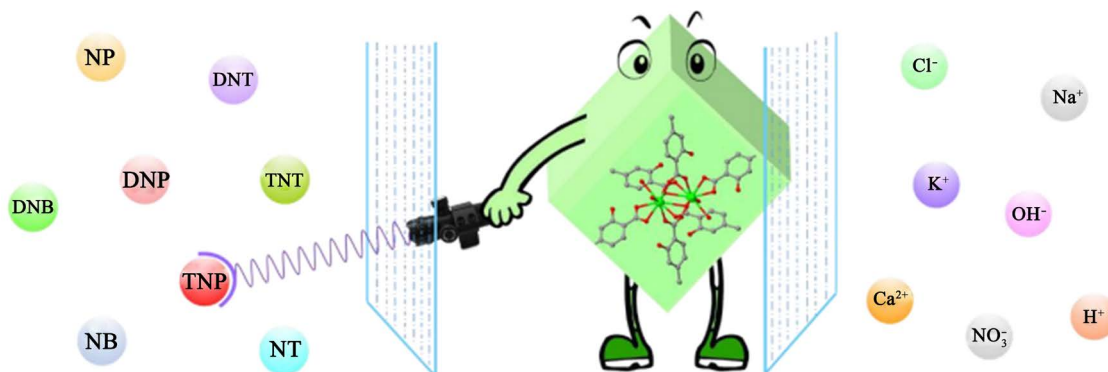


Figure 2. Visualization of the corresponding mechanism of Tb-MOF  
图 2. Tb-MOF 相应作用机理可视化图

## 5.2. 分子催化材料

金属有机骨架化合物(MOFs)由于其高孔隙率、大的孔道通道、结晶度和化学可调性,被广泛的应用于高效异相催化剂。通过合理设计来优化反应速率,使载体材料在结构和立体上具有针对性,从而更好地促进催化反应,其催化活性位点包括:1)配位不饱和的金属或通过后合成修饰引入金属活性中心作为催化反应活性中心;2)有机配体具有的自由活性基团作为催化活性中心;3)负载有催化活性的成分 MOFs 材料作为载体进行催化作用。MOFs 的催化领域主要包括酯化反应、氧化反应、脱氢反应、偶联反应等。Li 课题组[15]通过双溶剂法结合光还原工艺设计将小于 1.2 nm 的 Pd 纳米团簇封装在  $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$  的孔内合成  $\text{Pd@NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ ,由于光激发的  $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$  将电子转移到 Pd 纳米团簇形成富电子 Pd 纳米团簇,所得  $\text{Pd@NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$  在可见光照射下表现出优异的 Suzuki 偶联反应性能以及大量催化活性 Pd 物种的存在(图 3)。MOF 基光催化与金属基催化的成功偶联为开发多功能催化剂带来无限的可能性。

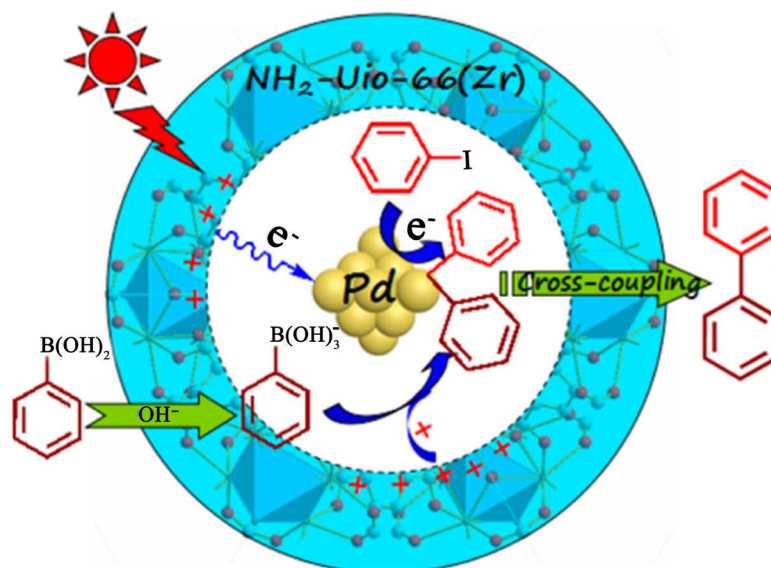
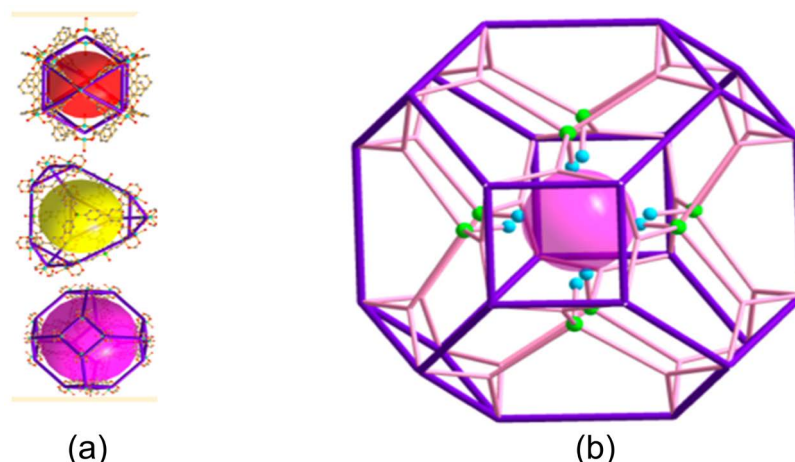


Figure 3. Pd@NH<sub>2</sub>-Uio-66(Zr) catalyzed Suzuki coupling reaction  
图 3. Pd@NH<sub>2</sub>-Uio-66(Zr)催化 Suzuki 偶联反应

## 5.3. 气体吸附/储存与分离

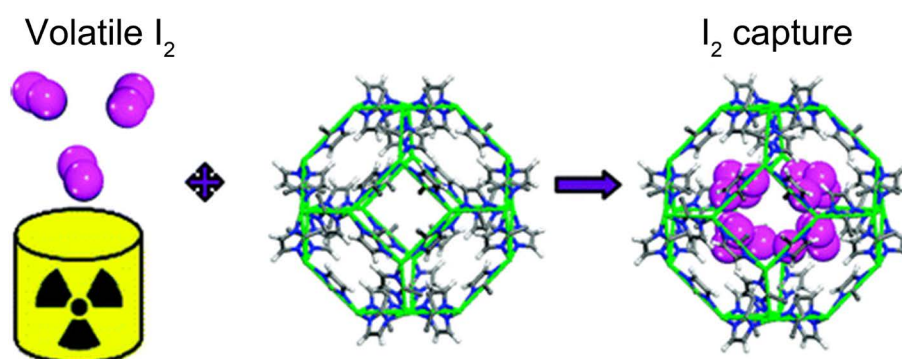
随着现今社会工业化的发展,气体污染问题引起了人们的重视,同时设计合成具有吸附性能多孔大孔径的 MOFs 得到研究者的广泛青睐,其特殊的结构有益于气体吸附。多孔 MOFs 材料的吸附与分离能力和孔容、孔道尺寸、比表面积、自身稳定性等物理化学性质紧密相关,而这些性质可以通过调控有机桥连配体的选择和结构进行修饰。大量的文献报道说明 MOFs 的选择性吸收归结于尺寸的选择和主客体的相互作用,可以利用大骨架有机配体合成大孔道和高比表面积的 MOFs 及在骨架中生成裸露金属位点提高气体吸附热进而改善 MOFs 的吸附能力。2012 年 Yuan 等人[16]报道了三个多孔的(3,24)-连接的 rht-型的 MOFs 结构:  $[\text{Cu}_3\text{L}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{solvents}$ , 见图 4。配合物 SDU-6-8 仅有六羧酸配体中的 Si 原子中心的官能团不同。MOFs 的吸附测试结果表明,被强极性基团修饰的笼状壁,可以增强对  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$  的吸附能力。SDU-6 中是 -OH 作为官能团,提高了对  $\text{CH}_4$  的吸附能力( $172 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$  在 35 bar), DOE 指标几乎达到  $180 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ 。



**Figure 4.** (a) Tetrahedron, octahedron, cube cage structure of the complex; (b) Cage C structure of the ligand  
**图 4.** (a) 配合物四面体、八面体、立方体笼状结构; (b) 配体的笼状 C 结构

#### 5.4. 碘的吸附

随着现代科技的飞速发展，放射性碘被用于检查和治疗疾病。但在医疗上的滥用和使用时防护措施的不够完善，很大程度上加剧了放射性碘对大自然的污染。为了降低放射性碘对人类健康危害和减轻对人类对大自然的污染，结构类型多样化，孔容、孔径可调，易于修饰的 MOFs 材料被用于吸附放射性碘，通过分子吸附或离子交换的方式依靠化学反应和静电作用进行吸附。研究人员[17]利用  $Zn^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  为基础合成 ZIF-8 多孔 MOFs 材料，该 MOFs 具有可重复利用的特点及良好的热稳定性和化学稳定性，原因是 ZIF-8 孔径尺寸和碘分子尺寸相似。通过吸附碘性质实验发现，ZIF-8 的表面上有四分之一的碘被吸附，可能是因为碘与芳香族的碳原子相互作用，从而提高了 ZIF-8 吸附碘的能力，在持续高温加热的条件下，因为吸附的碘与 ZIF-8 骨架产生了相互作用，使得 ZIF-8 吸附碘含量持续增加(图 5)。



**Figure 5.** Capture of  $I_2$  molecule by ZIF-8  
**图 5.** ZIF-8 对  $I_2$  分子的捕获

#### 5.5. 药物传输

由于 MOFs 具有稳定的单晶结构、大的表面积、可设计的空腔、可调的孔径以及易化学功能化的框架等优点，被用于药物传输的纳米载体，包括疾病诊疗和医学影像等。MOFs 相对于大分子材料、无机介孔材料、可生物降解的高分子材料等药物载体具有：高孔隙率，大比表面积，包裹更多的药物分子，易变化的金属 - 配位键等理想特征，从而使金属有机骨架化合物有一定的生物降解能力，药物分子容易与其合成

嫁接。2009年 Nathaniel L. Rosi 课题组[18]合成了多孔锌基 MOFs 结构:  $Zn_8(ad)_4(BPDC)_6O \cdot 2Me_2NH_2, 8DMF, 11H_2O$ , BET 表面积达  $1700 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。该 Bio-MOFs-1 具有稳定性好, 属于阴离子框架, 其抗衡阳离子可与阳离子药物进行交换装载在材料的孔隙中, 交换后仍能保持稳定, 同时生物缓冲溶液中的离子能够影响药物释放的速度。同时选择了抗心律失常药物普鲁卡因胺盐酸盐作为阳离子实验药物, 在 15 天时阳离子药物能够完全交换进入 Bio-MOFs-1 孔隙中, 并且框架稳定性不受影响(图 6)。

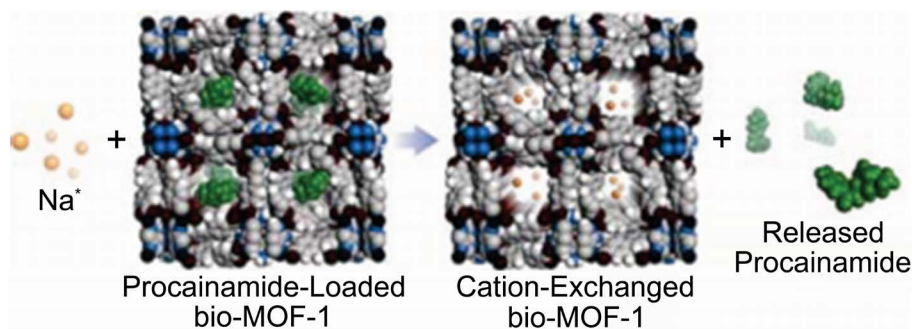


Figure 6. Drug release diagram for Bio-MOFs-1

图 6. Bio-MOFs-1 的药物释放图

## 6. 总结与展望

金属有机骨架化合物已成为一种新型功能性分子材料, 不仅具有丰富的空间拓扑结构, 而且在传感、分子催化、碘吸附、气体吸附、药物传输等领域展现出更加诱人的应用潜力, 并发挥着巨大的价值。影响金属有机骨架化合物的因素诸多, 科研者从不同的应用目的出发通过设计配体、发明新合成方法等探索得到很多性能优良的 MOFs 材料, 并在一定程度上实现了控制金属有机骨架化合物的拓扑结构, 如引入不同功能性金属中心及控制其它合成条件, 或利用 MOFs 的可裁性改良其有机骨架的拓扑结构, 以构建具有特定功能和特定孔道特性的 MOFs 材料, 例如形状、尺寸、极性、手性等多种性质。但对于影响最终 MOFs 结构的因素尚不能确定, 因此对于定向合成预期功能性金属有机骨架化合物还有很大的挑战性。MOFs 新型材料也有它的缺陷, 目前因其成本高, 合成规模较小, 如何能够放大化、工业化也是现阶段的另一大挑战。希望本篇文章能够为科研工作者提供一些有益的参考, 进一步拓展半定向、定向合成 MOFs 材料的研究, 从而提高拓展性能方面的研究, 以便推动这一领域在化学、生物、药物、工业等方面发展, 从而满足现实实际生活的需求。

## 基金项目

昌吉学院院级教科研项目(20ky004)。

## 参考文献

- [1] Kökçam-Demir, Ü., Goldman, A., Esrafilı, L., Gharib, M., Morsali, A., Weingart, O. and Janiak, C. (2020) Coordinatively Unsaturated Metal Sites (Open Metal Sites) in Metal-Organic Frameworks: Design and Applications. *Chemical Society Reviews*, **49**, 2751-2798. <https://doi.org/10.1039/C9CS00609E>
- [2] Zhou, H.C., Long, J.R. and Yaghi, O.M. (2012) Metal-Organic Frameworks: Design and Application. *Chemical Reviews*, **112**, 673-674. <https://doi.org/10.1021/cr300014x>
- [3] Bai, Y., Dou, Y.B., Xie, L.H., Rutledge, W., Li, J.R. and Zhou, H.C. (2016) ChemInform Abstract: Zr-Based Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, Structure, and Applications. *Chemical Society Reviews*, **45**, 2327-2367. <https://doi.org/10.1039/C5CS00837A>
- [4] Wang, Z., Sun, Q.Q., Liu, B., Kuang, Y., Gulzar, A., He, F., Gai, S.L., Yang, P.P. and Lin, J. (2021) Recent Advances

- in Porphyrin-Based MOFs for Cancer Therapy and Diagnosis Therapy. *Coordination Chemistry Reviews*, **439**, Article ID: 213945. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213945>
- [5] Li, H.L., Eddaoudi, M. and Yaghi, O.M. (1999) Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature*, **402**, 276-279. <https://doi.org/10.1038/46248>
- [6] Eddaoudi, M., Kim, J. and Yaghi, O.M. (2002) Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science*, **295**, 469-472. <https://doi.org/10.1126/science.1067208>
- [7] Zhong, D.C., Lu, W.G., Jiang, L., Feng, X.L. and Lu, T.B. (2010) Three Coordination Polymers Based on 1H-Tetrazole (HTz) Generated via *in Situ* Decarboxylation: Synthesis, Structures, and Selective Gas Adsorption Properties. *Crystal Growth & Design*, **10**, 739-746. <https://doi.org/10.1021/cg901128k>
- [8] Gole, B., Bar, A.K. and Mukherjee, P.S. (2011) Fluorescent Metal-Organic Framework for Selective Sensing of Nitroaromatic Explosives. *Chemical Communications*, **47**, 12137-12139. <https://doi.org/10.1039/c1cc15594f>
- [9] Shi, P.F., Hu, H.C. and Zhang, Z.Y. (2015) Heterometal-Organic Frameworks as Highly Sensitive and Highly Selective Luminescent Probes to Detect I Ions in Aqueous Solutions. *Chemical Communications*, **51**, 3985-3988. <https://doi.org/10.1039/C4CC09081K>
- [10] Zou, R.Q., Bu, X.H. and Zhang, R.H. (2004) Novel Eclipsed 2D Cadmium(II) Coordination Polymers with Open-Channel Structure Constructed from Terephthalate and 3-(2-pyridyl)pyrazole: Crystal Structures, Emission Properties, and Inclusion of Guest Molecules. *Inorganic Chemistry*, **43**, 5382-5386. <https://doi.org/10.1021/ic049625e>
- [11] Hwang, Y.K., Chang, J.S. and Park, S.E. (2005) Microwave Fabrication of MFI Zeolite Crystals with a Fibrous Morphology and Their Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 556-560. <https://doi.org/10.1002/anie.200461403>
- [12] Wang, X.Y., Wang, Z.M. and Gao, S.A. (2007) Pillared Layer MOF with Anion-Tunable Magnetic Properties and Photochemical [2 + 2] Cycloaddition. *Chemical Communications*, **11**, 1127-1129. <https://doi.org/10.1039/b616516h>
- [13] Müller, U., Lobree, L. and Hesse, M. (1997) Process for the Epoxidation of an Organic Compound with Oxygen or an Oxygen-Delivering Compounds Using Catalysts Containing Metal-Organic Framework Materials. US 10/157494.
- [14] Lia, X., Zhang, F. and Yang, Y.Y. (2019) An Instant Reused Luminescent Mixed Matrix Membrane Sensor for Convenient Phenolic Nitro-Explosives Detection. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **370**, 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.029>
- [15] Sun, D.R. and Li, Z.H. (2016) Double-Solvent Method to Pd Nanoclusters Encapsulated inside the Cavity of NH<sub>2</sub>-Uio-66(Zr) for Efficient Visible-Light-Promoted Suzuki Coupling Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 19744-19750. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06710>
- [16] Wang, K.C., Feng, D.W., Liu, T.F., Su, J., Yuan, S., Chen, Y.P., Bosch, M., Zou, X.D. and Zhou, H.C. (2014) A Series of Highly Stable Mesoporous Metalloporphyrin Fe-MOFs. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 13983-13986. <https://doi.org/10.1021/ja507269n>
- [17] Hughes, J.T., Sava, D.F. and Nenoff, T.M. (2013) Thermochemical Evidence for Strong Iodine Chemisorption by ZIF-8. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 16256-16259. <https://doi.org/10.1021/ja406081r>
- [18] Jihyun, A., Steven, J.G. and Nathaniel, L.R. (2009) Cation-Triggered Drug Release from a Porous Zinc-Adeninate Metal-Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 8376-8377. <https://doi.org/10.1021/ja902972w>