

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای کوئوردیناسیونی
نانومتخلخل
ذخیره گاز
چارچوب‌های فلز-آلی
چارچوب‌های آلی کوالانسی

پلیمرهای کوئوردیناسیونی نانومتخلخل: طراحی، سنتز و کاربردها

یگانه داودآبادی فراهانی^۱، محبوبه تنهایی^۲، وحید صفری فرد^۳

۱ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی

۲ تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی

۳ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، استادیار شیمی معدنی

چکیده ...

کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی و همچنین افزایش گازهای گلخانه‌ای که از سوختن این سوخت‌ها تولید می‌شود دو چالش مهم پیش روی انسان در قرن حاضر است. روند رو به افت ذخایر با ارزش نفتی می‌تواند بحران کمبود انرژی را به وجود آورد و از طرف دیگر افزایش بی‌رویه غلظت گازهایی مانند دی‌اکسید کربن در اتمسفر منجر به گرم شدن کره زمین می‌شود. پلیمرهای کوئوردیناسیونی نانومتخلخل می‌توانند به‌عنوان راه‌حلی ایده‌آل حجم بسیار بالایی از گازهای گلخانه‌ای را در خود ذخیره کنند و از سوی دیگر به‌عنوان حامل سوخت پاک، وابستگی به سوخت‌های فسیلی را بیش از پیش کاهش دهند. پلیمرهای کوئوردیناسیونی، حاصل اتصال مواد معدنی و آلی و یکی از جدیدترین گروه مواد نانومتخلخل، سال‌هاست که مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. کاربردهای متنوع این مواد به دلیل برخی ویژگی‌های منحصر به فرد آن‌ها نظیر ساختارهای متنوع، مساحت سطحی گسترده، منافذ قابل تنظیم، استحکام حرارتی و مکانیکی بالا و تخلخل بسیار بالا در فرایندهای مختلف رو به افزایش است. در این مقاله به طراحی و انواع روش‌های سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی و برخی از مهم‌ترین کاربردهای این مواد متخلخل از جمله ذخیره‌سازی گاز، کاتالیزور، رهاسازی دارو و خواص حسگری پرداخته می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

vsafarifard@iust.ac.ir

۱ مقدمه

در دهه های اخیر پدیده گرم شدن کره زمین که به معنی افزایش پیوسته میانگین دمایی سامانه آب و هوایی زمین است، نگرانی زیادی را برای جامعه جهانی به وجود آورده است. برخی از دانشمندان معتقدند سه دهه گذشته، گرم ترین سال های کره خاکی در ۴۰۰ سال اخیر بوده است. بیشتر دانشمندان اعتقاد دارند که این پدیده ناشی از افزایش غلظت گازهای گلخانه ای است که در نتیجه فعالیت های انسانی تولید می شود. در سال ۲۰۱۳ بر اساس اعلام سازمان بین المللی تغییرات آب و هوایی (International Panel on Climate Change)، دی اکسید کربن تولید شده از سوختن سوخت های فسیلی، بیش ترین سهم را در گازهای گلخانه ای دارد. امروزه دانشمندان، کاهش انتشار گازهای گلخانه ای را به عنوان بهترین راه حل برای مقابله با گرمایش زمین مطرح می کنند، راه حلی که موفقیت آن با توجه به وسعت وابستگی جهانی به مصرف سوخت های فسیلی بعید به نظر می رسد. شاید بتوان از پلیمرهای کوئوردیناسیونی نانومتخلخل به عنوان جاذبی مناسب برای کربن و همچنین حامل مطمئنی برای گازهایی مانند هیدروژن و متان استفاده کرد و به نوعی با این دو چالش اساسی مقابله کرد. مواد نانومتخلخل دارای حفره هایی در ابعاد نانو هستند. در دنیای نانو، دیوارها و فضاهایی در ابعاد بسیار کوچک وجود دارند که از اتم ها و مولکول ها ساخته شده است. زمانی که مولکول خارجی (مولکول مهمان) وارد چنین فضاهایی می شود، با مولکول های سازنده فضا، برهم کنش می کند. بنابراین می توانیم با ایجاد تغییر در شکل و مواد به کاررفته در دیواره فضاهای نانو ساختار، رفتار و واکنش پذیری مولکول های مهمان را کنترل کنیم. این دسته از مواد در زمینه های مختلفی از جمله ذخیره و جداسازی گازها، ذخیره و تحویل دارو، کاتالیزور انتخابی بر اساس شکل و اندازه، خالص سازی و تصفیه آب کاربرد دارند [۱].

مواد نانومتخلخل می توانند آلی یا معدنی باشند. رایج ترین مواد متخلخل آلی، کربن فعال است که از گرماکافت مواد سرشار از کربن تهیه می شود. این ماده با این که از مساحت سطح بالایی برخوردار بوده، قابلیت جذب بالایی دارد؛ اما حفرات آن به صورت یکنواخت و منظم نیست [۲]. از طرف دیگر، مواد متخلخل معدنی

نظیر زئولیت ها دارای ساختارهایی با آرایش منظم هندسی هستند که سنتز آن ها نیازمند الگوی آلی یا معدنی است که با برهم کنش قوی بین چارچوب معدنی و الگوی مورد استفاده در حین سنتز همراه می شود و سطح تماسشان نسبت به مواد متخلخل آلی بسیار کم تر است [۳]. علاوه بر مواد متخلخل آلی و معدنی، مواد متخلخلی هم وجود دارند که از اتصال یون های فلزی و لیگاندهای آلی تهیه و سنتز شده اند که هم دارای ساختار منظمی هستند و هم مساحت سطح گسترده ای دارند که با نام پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل شناخته می شوند.

در دهه های اخیر پلیمرهای کوئوردیناسیونی که به عنوان چارچوب های فلز-آلی (Metal-organic Frameworks) نیز شناخته می شوند، توجه زیادی را به عنوان مواد نانومتخلخل به خود اختصاص داده اند. پلیمرهای کوئوردیناسیونی، آرایه ای از مراکز فلزی است که لیگاندها به صورت پل، بین مراکز فلزی قرار گرفته اند. از آنجا که هر مرکز فلزی به بیش از یک لیگاند متصل است، آرایش بی نهایتی از مراکز فلزی ایجاد می شود. مجموعه ویژگی های فیزیکی و شیمیایی اجزای معدنی و آلی و همچنین همکاری های بین این دو جزء در پلیمر باعث ویژگی های جذاب و منحصر به فرد پلیمرهای کوئوردیناسیونی می شود. این پلیمرها دارای ساختار سه بعدی با بیش از ۹۰ درصد فضای خالی و دارای منافذی با قطر کم تر از دو نانومتر است، در عین حال اندازه منافذ را می توان از چندین آنگستروم تا چندین نانومتر به وسیله دو یا چند لیگاند آلی تغییر داد. همچنین، این پلیمرها سطح وسیعی دارند و سطحی فراتر از سطح لانگمیر که $10000 \text{ m}^2/\text{g}$ است را ایجاد می کنند [۴].

تنوع گسترده در سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی، به عنوان یکی از دگرگونی های جدید در علم نانو مواد شناخته شده است. به لحاظ نظری علاوه بر نوع اتصال دهنده، نوع هسته فلزی به کار رفته در این پلیمرها بر تنوع آن ها اثر داشته، آن ها را چندین و چند برابر می کند که هر یک دارای خصوصیات مغناطیسی، الکتریکی، شیمیایی و نوری متفاوت هستند. با این حال چالش پیش رو این است که از میان تنوع بسیار زیاد پلیمرهای کوئوردیناسیونی، چه کاربرد ویژه ای می توان برای این مواد نانومتخلخل در نظر گرفت [۵].

۲ طراحی پلیمرهای کوئوردیناسیونی نانومتخلخل (MOF)

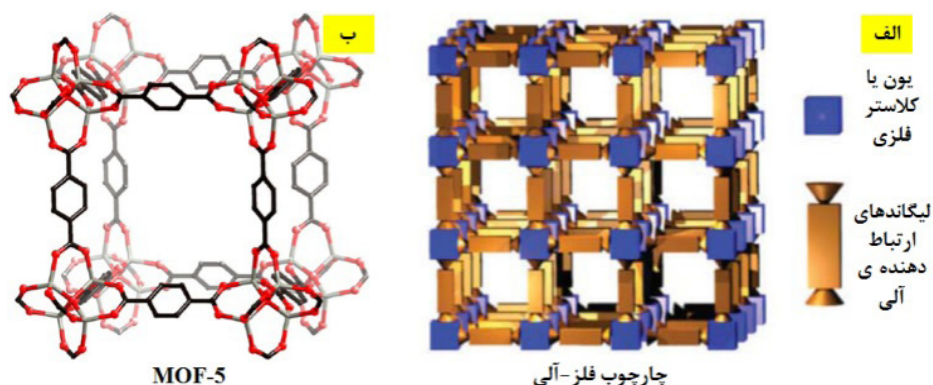
در طراحی MOF های مطلوب، نوع لیگاند بسیار مهم است. به عنوان مثال استفاده از لیگاندهای پلی-کربوکسیلات آروماتیک، منجر به تولید MOF های با مدهای کوئوردیناسیونی مناسب و پایداری ساختاری بالا می شود. امروزه در طراحی و سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی با ابعاد بالا، اغلب از لیگاندهای دهنده اکسیژن و نیتروژن استفاده می شود (شکل ۱). به جز ساختار و نوع لیگاند، کوئوردیناسیون فلز نیز بر روی شکل و اندازه حفرات تأثیرگذار است. این که چه تعدادی لیگاند می تواند به مرکز فلزی متصل شود و چه جهت گیری فضایی داشته باشد، در ابتدا با انتخاب فلز تعیین می شود. برای تهیه پلیمرهای کوئوردیناسیونی می توان از بیشتر فلزات جدول تناوبی استفاده کرد؛ اما مطالعات نشان داده شده که فلزات دوظرفیتی (مانند مس، روی، کادمیوم و غیره) نتایج مطلوب تری دارند. به طور کلی در این پلیمرها یون های فلزی، هندسه کوئوردیناسیونی (مربع مسطح، چهاروجهی، هشت وجهی و غیره) و اتصال دهنده های آلی خصوصیات نظیر هدایت رشد ساختاری و اندازه حفرات را کنترل می کنند. با تصور فضایی ساده ای می توان دریافت که از اتصال مراکز فلزی متفاوت با اتصال دهنده های مختلف می توان به شمار زیادی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی با ساختار و خواص متنوع دست یافت [7].

۳ روش های سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی

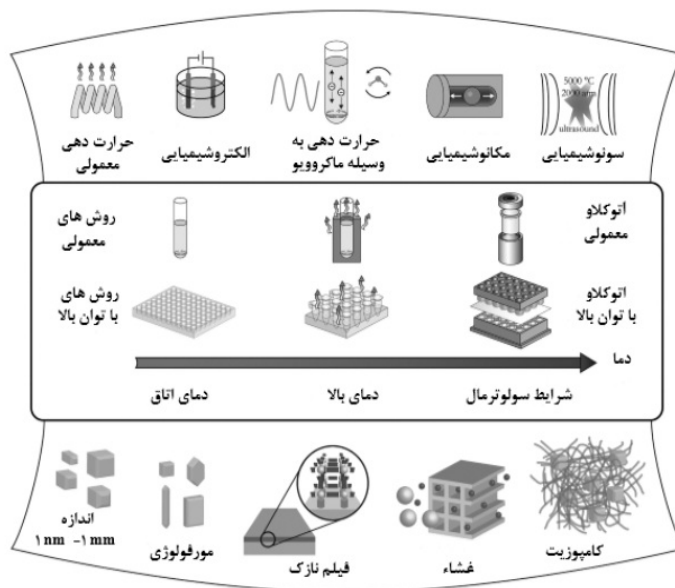
سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی جدید در دو دهه اخیر بسیار حائز اهمیت شده است. روش های سنتز از این نظر اهمیت دارد که ممکن است با شروع از مواد اولیه یکسان به ساختارهای متفاوتی از لحاظ اندازه و شکل ذرات دست یابیم. به طور کلی در سنتز MOF ها دو نوع مولفه ترکیبی (شامل نسبت های مولی اجزای سازنده، pH، حلال) و مولفه های فرایندی (شامل دما، فشار) مهم است. شکل ۲ طرح واره روش های سنتز مختلف تحت شرایط دمایی متفاوت و در نهایت ریزساختارهای محصولات نهایی را نشان می دهد [8].

ورود انرژی به طور کلی با استفاده از منبع الکتریکی و گرم خانه از طریق همرفت (انتقال گرما در مایع) صورت می گیرد. انرژی همچنین می تواند از منابع دیگر مانند پتانسیل الکتریکی، تابش الکترومغناطیس و امواج مکانیکی تأمین شود. منبع انرژی به طور تنگاتنگی مربوط به فشار و انرژی در مولکول است که به سامانه وارد می شود و هر یک از این عوامل می تواند تأثیر به سزایی در محصول و ریزساختار آن داشته باشد.

چرا استفاده از روش های مختلف سنتز اهمیت دارد؟ در حقیقت روش های مختلف می تواند منجر به تولید ترکیبات جدیدی شود که شاید با سایر روش ها به دست نیاید. مسیرهای مختلف سنتز می تواند ترکیباتی با اندازه، توزیع و همچنین ریزساختار متفاوتی از ذرات را تولید کند که بر خواص آن ها تأثیرگذار است. برای



شکل ۱ الف) طرح واره چارچوب فلز-آلی نانومتخلخل، ب) MOF-5 [6]



شکل ۲ روش های سنتز، دماهای امکان پذیر برای واکنش ها و محصولات نهایی پلیمرهای کوئوردیناسیونی [۸]

برای سنتز MOFها نیز تطبیق داد. از مزایای این روش می توان به کنترل دقیق شکل، اندازه و ساختار محصول و تولید تک بلور برای شناسایی ترکیب اشاره کرد و از معایب آن می توان به زمان طولانی برای سنتز و عدم تولید MOFهای خالص در مقیاس زیاد برای کاربردهای صنعتی نام برد [۱۰].

۳-۲ روش تبخیر حلال

روش تبخیر حلال یکی از مهم ترین و آسان ترین روش ها در زمینه رشد بلور است. در این روش محلولی اشباع از مواد اولیه در حلال مناسبی تهیه شده، سپس این محلول صاف می شود تا از حضور هر گونه ناخالصی به عنوان هسته برای بلور در حال رشد جلوگیری کند. محلول، درون محفظه کوچک دارای سرپوش سوراخ دار قرار می گیرد که باعث می شود حلال به آرامی تبخیر شود و بلورها به آرامی در محلول رشد می کنند. این روش برای تهیه پلیمرهایی کاربرد دارد که محصول در حلال واکنش، انحلال پذیر باشد [۱۱].

۳-۳ روش نفوذ آهسته

آمیختن سریع محلول حاوی یون های فلزی و محلول شامل لیگاندهای اتصال دهنده، ریزبلورها (پودر) را

مثال، اندازه ذرات مختلف در مواد متخلخل می تواند بر روی نفوذ مولکول های مهمان مؤثر باشد و این عامل، تأثیر مستقیمی بر واکنش های کاتالیزوری، جذب یا جداسازی مولکول دارد. از آن جا که بسیاری از گروه های مشغول به کار در زمینه پلیمرهای کوئوردیناسیونی، استفاده تجاری خود را در نظر می گیرند، ایجاد روش های آسان، ارزان و سریع و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه حائز اهمیت است. زمان و دمای واکنش که منجر به فرایندی با بازده خوب انرژی می شود و همچنین عدم نیاز به تجهیزات خاص، از عوامل مطلوب برای ترکیب با هدف استفاده تجاری است [۹].

۳-۱ روش سولو(هیدرو)ترمال

یکی از رایج ترین روش های سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی، روش سولوترمال است. در این روش واکنشگرها درون ظرف تفلون مخصوص ریخته شده و در اتوکلاو مقاوم از جنس فولاد ضدزنگ قرار داده می شود. محدوده دمایی مورد استفاده 260°C - 80°C درون فضای بسته (اتوکلاو) و تحت فشاری است که به طور خودبه خودی به وجود می آید. سرعت سرد شدن در انتهای واکنش، بسیار تأثیرگذار است. این روش در اصل برای سنتز زئولیت ها استفاده می شود اما آن را می توان

نسبتاً ریزی تولید می‌کند؛ به گونه‌ای که اندازه بلورها در حدود ۲۰-۵ میکرومتر است، در حالی که در روش‌های معمول اندازه تک‌بلورها در حدود ۲۰۰-۵ میکرومتر است. سنتز MOFها با استفاده از مایکروویو اغلب در دماهای بالای ۱۰۰°C و در مدت زمان کم‌تر از یک ساعت انجام می‌گیرد. به طور کلی تابش ماکروویو در مقایسه با روش‌های حرارت‌دهی معمولی دارای سرعت سنتز بالاتر و اندازه کوچک‌تر بلورها است.

۳-۵ روش مکانوشیمیایی

امروزه نیاز کلی در سنتزهای آلی استفاده از روش‌های مؤثر و غیرآلوده‌کننده است. مراکز تحقیقاتی در تلاشند که واکنش‌های بدون حلال را به منظور حفاظت از محیط زیست گسترش دهند. شرایط بدون حلال مزایای زیادی دارد، از جمله عدم نیاز به دفع یا جمع‌آوری حلال، خالص‌سازی و بازیافت حلال که این مورد علاوه بر کاهش آسیب‌های زیست‌محیطی، از نظر اقتصادی نیز مقرون‌به‌صرفه است. از مزایای دیگر شرایط بدون حلال می‌توان به کاهش زمان و افزایش بازده واکنش، کاهش مصرف انرژی و واکنش‌پذیری بهتر اشاره کرد.

سنتز مکانوشیمیایی دارای تاریخچه‌ای قدیمی در تهیه ترکیبات شیمیایی است و برای اولین بار در سال ۲۰۰۶ برای تهیه MOFها به کار برده شد. این روش شامل مخلوط کردن فیزیکی دو یا چند ماده با یکدیگر و ساییدن آن‌ها به صورت دستی در هاون عقیق، شیشه‌ای یا چینی است. انرژی مکانیکی تولید شده توسط سایش دو ماده جامد یا جامد-مایع نظم و ساختار بلوری را به هم می‌زند که منجر به تشکیل محصول جدید می‌شود. واکنش‌ها می‌توانند در دمای اتاق و بدون حضور حلال انجام شوند. زمان واکنش کوتاه، معمولاً بین ۱۰ تا ۶۰ دقیقه بوده، به دست آمدن ذرات با اندازه کوچک از دیگر مزایای این روش است.

آسیاب گلوله‌ای یا بال‌میل یکی از روش‌های مکانوشیمیایی و از آسیاب‌های صنعتی است که برای تولید پودر نرم یا یکنواخت کردن مخلوط به کار می‌رود. در این آسیاب از محفظه و تعدادی گوی فولاد ضدزنگ استفاده می‌شود. حرکت ارتعاشی محفظه‌ها و برخورد گوی‌ها به مواد شیمیایی باعث تأمین انرژی و پیشرفت فرایندهای شیمیایی می‌شود. تا به امروز MOFهای متعددی مانند HKUST-1 و MOF-14 به وسیله روش مکانوشیمی سنتز شده‌اند [۱۴].

با اندازه‌ای در حدود میکرومتر تولید می‌کند. این نمونه‌های پودری به علت اندازه‌شان برای آزمون XRD تک‌بلور مناسب نیستند. برای جلوگیری از رسوب دادن شکل‌های پودری اغلب از روش نفوذ آهسته (Slow Diffusion) استفاده می‌شود. با نفوذ آهسته دو محلول ذکر شده تک‌بلورهای بزرگ با اندازه مناسب به دست می‌آیند [۱۲].

۳-۴ روش ماکروویو

تابش ماکروویو به عنوان روش حرارت‌دهی جدید برای سنتز ترکیبات معدنی و آلی گسترش پیدا کرده است. در اصل این روش راه مؤثری برای سنتز مواد معدنی متخلخل خالص فراهم می‌کند [۱۳]. سنتز به کمک ماکروویو بر تعامل امواج الکترومغناطیسی با بار الکتریکی متحرک متکی است. این بارها می‌توانند مولکول‌ها/یون‌های حلال قطبی در محلول یا یون‌ها/الکترون‌ها در جامد باشند. در جامد، جریان الکتریکی تشکیل می‌شود و حرارت، ناشی از مقاومت الکتریکی جامد است. در محلول، مولکول‌ها خودشان را در میدان الکترومغناطیسی و میدان نوسانی، همسو می‌کنند به طوری که مولکول‌ها به طور دائم جهت‌شان تغییر می‌کند. بنابراین با استفاده از بسامد مناسب، برخورد بین مولکول‌ها صورت خواهد گرفت که منجر به افزایش انرژی جنبشی (به عنوان مثال درجه حرارت سامانه) می‌شود. با توجه به تعامل مستقیم تابش با محلول/واکنش‌دهنده‌ها، گرمایش به کمک ماکروویو، روش کارآمدی از انرژی و حرارت ارائه می‌دهد. بنابراین، نرخ حرارت بالا و حرارت همگن در سراسر نمونه امکان‌پذیر است.

اجاق‌های ماکروویو مناسب برای سنتز مواد اجازه می‌دهند تا دما و فشار در طول واکنش تنظیم شود و بدین ترتیب کنترل دقیق‌تر شرایط واکنش امکان‌پذیر می‌شود. مزایای این روش عبارتند از: زمان‌های بلورینگی کم، توزیع اندازه ذرات محدود، کنترل آسان ریزساختار، انتخاب‌گری فاز و ارزیابی مؤثر مولفه‌های فرایند. سنتز MOF به وسیله ماکروویو به طور کلی با اهداف زیر صورت می‌گیرد: (۱) سرعت بخشیدن به فرایند سنتز، (۲) تشکیل محصولات با اندازه نانو، (۳) بهبود خلوص محصولات و (۴) سنتز انتخابی پلی‌مورف‌ها. این ویژگی‌ها به دلیل حرارت‌دهی مستقیم حلال و سرعت هسته‌زایی بالا مشاهده می‌شود. این روش، بلورهای

۳-۶ روش الکتروشیمیایی

در روش الکتروشیمی به جای استفاده از نمک فلزی، از الکتروود فلزی استفاده می‌شود و در عمل الکتروودها نقش پیش ماده فلزی را بازی می‌کنند. در این روش، واکنش الکترولیز در سامانه‌ای دارای آندی از جنس فلز مورد نظر (مانند مس، کبالت، آهن) در اطراف کاتدی از جنس فولاد با فاصله کم از یکدیگر و در محلول الکترولیت حاوی لیگاند و حلال قطبی انجام می‌شود. کاتد از جنس فولاد به دلیل فقدان مزاحمت و تداخل در محیط واکنش انتخاب می‌شود. سل الکتروشیمیایی برای مدت زمانی مشخص، در جریانی با ولتاژ آمپر با شدت معین قرار داده می‌شود تا رسوبات MOF تشکیل و پس از جداسازی، نمونه مورد نظر حاصل می‌شود. HKUST-1 اولین جاذب پلیمر کوئوردیناسیونی است که در سال ۲۰۰۵ به روش الکتروشیمیایی سنتز شد [۱۵]. یکی از مزیت‌های اصلی سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی با استفاده از الکتروشیمی، امکان انجام فرایند سنتز به صورت پیوسته (Continuous) است که از اهمیت زیادی در کاربردهای صنعتی و تجاری برخوردار است. هم‌چنین در این روش مقدار محصول به دست آمده در مقایسه با روش‌های سنتز معمولی بیشتر است.

۳-۷ روش سونوشیمیایی

سونوشیمی یکی از روش‌های اولیه برای تهیه ترکیبات با اندازه نانو است. فراصوت ارتعاش مکانیکی متناوب با بسامد بین ۲۰-۱۰ کیلوهرتز، بالاتر از حد شنوایی انسان است. از آنجا که این طول موج بسیار بزرگ‌تر از ابعاد مولکولی است، هیچ تعاملی بین امواج فراصوت و مولکول‌ها برای واکنش شیمیایی صورت نمی‌گیرد. در این روش با ارسال امواجی به مخلوط واکنش، حباب‌هایی ایجاد می‌شود که این حباب‌ها پس از رسیدن به بیش‌ترین اندازه خود می‌ترکند. این تشکیل و تخریب شدن متناوب حباب‌ها انرژی زیادی در محلول ایجاد می‌کند. در نتیجه ترکیدن حباب‌ها، دماهای بالا (۵۰۰۰ K تا ۲۵۰۰۰ K) ایجاد می‌شود. این انرژی زیاد موجب شکستن پیوندهای شیمیایی می‌شود. از آنجایی که ترکیدن حباب در کم‌تر از نانوثانیه رخ می‌دهد، سرعت بالای خنک شدن به مقدار ۱۰۱۱ K/s حاصل می‌شود. این سرعت بالای خنک شدن مانع از رشد بلور و بلورینگی آن می‌شود. بنابراین در اغلب موارد

محصول در ابعاد نانو است [۱۶].

این روش برای اولین بار در سال ۲۰۰۸ برای سنتز MOFها به کار برده شد. از مزایای این روش می‌توان به کوتاه شدن مدت زمان واکنش به ۸ تا ۳۰ ثانیه، بازده بالا، زیست‌سازگار بودن این روش اشاره کرد. حال آنکه زمان انجام واکنش در روش سولوترمال به ۲۴ ساعت می‌رسد. در این روش نانوبلورهای با ابعاد ۱۴۴-۲۴ نانومتر تولید می‌شوند که کوچک‌تر از ابعاد بلور در روش سولوترمال است. در این روش، کیفیت بلور و زمان واکنش به وسیله قدرت امواج، قابل کنترل است.

۳-۸ روش شاخه جانبی

یکی از جدیدترین و آسان‌ترین روش‌ها در زمینه رشد بلور است. در این روش، مواد اولیه (نمک فلزی و لیگاند) با هم در انتهای یک لوله که دارای شاخه جانبی است، وارد می‌شود و حلال مورد نظر به آرامی در داخل لوله اضافه می‌شود. باید توجه داشت تا در هنگام افزودن حلال، واکنشگرها وارد شاخه جانبی نشوند و از طرفی سطح حلال بالاتر از سطح شاخه جانبی قرار داشته باشد. سپس دهانه لوله برای جلوگیری از خروج حلال، با ماده‌ای بی اثر (ماده‌ای که به مرور زمان با حلال واکنش ندهد) مسدود می‌شود. انتهای لوله‌ای که واکنشگر در آن است، در داخل حمام روغن 60°C قرار می‌گیرد و شاخه جانبی باید در محیط و خارج از روغن باشد، با گذشت زمان بلورها در شاخه جانبی تشکیل می‌شوند. باید دقت کافی در انتخاب حلال داشت، حلالی که لیگاند در دمای حمام به طور کامل در آن حل شود ولی نمک فلزی با حل شدن به مرور زمان، با لیگاند وارد واکنش شود. از مزیت‌های عمده این روش می‌توان به عدم نیاز به مرحله جداسازی و به دست آمدن محصولات به صورت خالص در یک مرحله اشاره کرد [۱۲].

۴ کاربردهای پلیمرهای کوئوردیناسیونی

همان‌گونه که گفته شد پلیمرهای کوئوردیناسیونی، گروهی از جامدات متخلخلند که دارای ویژگی‌های خاص مانند تخلخل و مساحت سطح بالا، پایداری شیمیایی بالا، طراحی پذیری بالا و ظرفیت جذبی عالی است. به دلیل دارا بودن این ویژگی‌ها به طور هم‌زمان، این ساختارها در گروه وسیعی از کاربردها مانند جذب، ذخیره سازی و جداسازی مواد شیمیایی، کاتالیزور، استخراج

و حذف آلاینده، کاربردهای حسگری و دارورسانی به کار گرفته شده‌اند.

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های پلیمرهای کوئوردیناسیونی که به این ترکیبات اجازه داده تا در حوزه‌های مختلف به کار روند، توانایی و گستردگی موجود در طراحی خواص شیمیایی این ترکیبات با وارد کردن گروه‌های عاملی متفاوت و حتی وارد کردن چندین گروه عاملی است. این ویژگی باعث می‌شود تا با توجه به شیمی گروه‌های عاملی وارد شده به درون ساختار، پلیمر مورد نظر دارای خاصیت منحصربه‌فردی شده و کاربرد ویژه‌ای داشته باشد [۱۷].

۴-۱ ذخیره کننده گاز

ترکیبات نانومتخلخل، همان‌طور که از نام آن‌ها مشخص است، دارای حفره و کانالند. ساختار MOFها و هم‌خانواده‌های آن COFها، ZIFها و MOPها-مملو از نانوحفره‌ها هستند. بنابراین در حقیقت می‌توان این مواد را فقط فضای خالی دانست. برای مثال، چگالی آن‌ها می‌تواند پایین‌تر از 0.13 g/cm^3 باشد، که این عدد از چگالی شن‌های ساحلی $2/65 \text{ g/cm}^3$ بسیار پایین‌تر است. اندازه این نانوحفره‌ها در ناحیه $10-100 \text{ nm}$ قرار دارد که برای نگه‌داری انواع متفاوتی از مولکول‌ها مناسب است. بنابراین می‌توان ترکیبات مختلفی را درون این حفره‌ها جای داد: از جمله سوخت‌ها، گازهای گلخانه‌ای، نانوذرات فلزی و هر چیزی که بتواند درون آن‌ها جای گیرد.

به‌طور حتم بزرگ‌ترین مسئله‌ای که امروزه انسان بر روی این کره خاکی با آن مواجه است، جدا از مسائل اجتماعی، تغییرات آب‌وهوا است و گاز دی‌اکسیدکربن CO_2 مقصر اصلی آن است. انسان‌ها در هر سال بالغ بر ۳۰ گیگاتن از هر گازی را وارد اتمسفر می‌کنند و افزایش پیوسته غلظت CO_2 در اتمسفر موجب بالا رفتن دمای زمین می‌شود.

ماه ژوئن ۲۰۱۲ چهارمین ژوئن گرم ثبت شده از آغاز ثبت دما از سال ۱۸۸۰ تا به حال بوده است. البته بهترین راه‌حل، کاهش تولید است. اما تا زمانی که جامعه جهانی به سوخت‌های فسیلی وابسته است، انتشار CO_2 کاهش نمی‌یابد. گزینه بعدی ذخیره آن است: جذب یا ذخیره دی‌اکسیدکربن. هم‌اکنون MOFها و ZIFها یکی از بهترین گزینه‌ها برای این کار هستند.

برای مثال، یک لیتر از ZIF-69 می‌تواند $82/6$ لیتر از CO_2 را در خود ذخیره کند [۱۸].

توانایی این ترکیبات تنها به جذب CO_2 محدود نمی‌شود: آن‌ها همچنین می‌توانند سوخت‌هایی نظیر هیدروژن و متان را ذخیره کنند. یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش رو که استفاده از CH_4 را به‌عنوان سوختی برای حمل‌ونقل، محدود می‌کند نگرانی آن است. در حالی که منابع نفتی رو به کاهش است، مقادیر زیادی از متان بر روی زمین وجود دارد. هم‌اکنون متان به‌عنوان سوخت برای وسایل نقلیه به‌صورت گاز طبیعی فشرده (Compressed Natural Gas) مورد استفاده قرار می‌گیرد. فشرده‌سازی و منجمد کردن متان فرایندی پرهزینه است و به انرژی زیادی نیاز دارد و از طرف دیگر مخازن گاز نیز فضای زیادی را اشغال می‌کنند در نتیجه این مسائل مانع از گسترش استفاده از گاز طبیعی در وسایل نقلیه شده است.

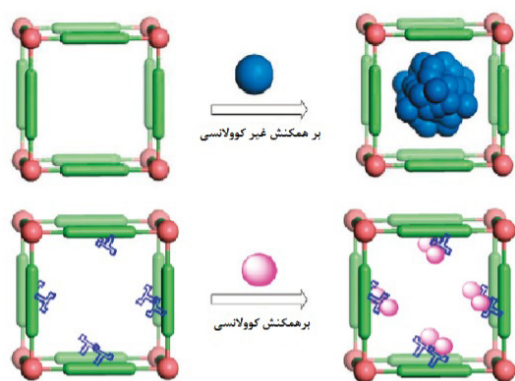
پلیمرهای کوالانسی-آلی (COFs) مواد بلوری هستند که تنها از اجزای آلی تهیه شده‌اند و این اجزا تنها توسط پیوندهای کوالانسی مستحکم با یکدیگر پیوند دارند. هر گرم از این ترکیبات می‌تواند در خود 187 mg از CH_4 را در فشار 35 bar و دمای 25°C ذخیره کند، که این مقدار چهار برابر چگالی متان در همان دما و فشار است. اگر محفظه سوخت خودروی دارای سوخت متان حاوی مقداری از این COFها باشد، می‌توان مسافت بیشتری را در مقایسه با زمانی که این ترکیبات وجود ندارند رانندگی کرد. شرکت BASF هم‌اکنون MOFها را در مقیاس صنعتی تولید می‌کند که از آن می‌توان برای نگه‌داری متان در وسایل نقلیه استفاده کرد.

۴-۲ پلیمرهای کوئوردیناسیونی به‌عنوان کاتالیزور

MOFها تنها برای ذخیره‌سازی نیستند. حفره‌های MOF می‌تواند حاوی کمپلکس‌های فلزی یا نانوذرات باشد. MOF اکنون به‌عنوان کاتالیزور و محفظه‌ی نانومتری برای انجام واکنش به‌شمار می‌آید. مولکول‌ها می‌توانند به درون کانال‌های MOF نفوذ کرده و واکنش دهند. MOF مانند آنزیمی، ترکیب منحصربه‌فردی از مکان‌های کاتالیزوری است که در مجاورت هم قرار گرفته‌اند و دارای گروه‌های عاملی مختلفی است.

۴-۳ دارورسانی

امروزه یکی از مهم‌ترین چالش‌های موجود در جامعه



شکل ۳ طرحی از بارگذاری دارو در پلیمرهای کوئوردیناسیونی

بودن خواص قابل توجهی از جمله حفرات بسیار بزرگ (۲۵ تا ۳۴ آنگستروم)، سطح بسیار بزرگ نسبت به مقدار ماده موجود ($3100-5900 \text{ m}^2/\text{g}$) و توانایی ترکیب با گروه‌های عاملی در ساختار خود، چشم‌انداز امیدبخشی در دارورسانی از خود نشان داده‌اند. همچنین، حفره‌های موجود در MIL آب‌گریز بوده، برای بارگذاری مولکول‌های دارویی نامحلول یا کم‌محلول در آب بسیار مناسب است. علاوه بر این، پلیمرهای کوئوردیناسیونی آهن (III) کربوکسیلات و روی ایمیدازولات در ابعاد نانو به دلیل ماهیت غیرسمی، برای بارگذاری مقادیر زیادی از داروهای مختلف مناسب هستند. استفاده از سیلیکای مزومتخلخل و ژئولیت در ساختار این پلیمرها، پلیمرهای کوئوردیناسیونی بسیار قوی‌تر و بدون هرگونه اثرات جانبی به ما می‌دهد. این نتایج در مقایسه با سامانه‌های دارورسانی متداول در دنیا بسیار شگفت‌انگیز است [۲۰].

۴-۴ رسانش مولکول‌های زیستی

کاربرد پلیمرهای کوئوردیناسیونی فراتر از سامانه دارورسانی است و از آن‌ها برای رسانش مولکول‌های زیستی مانند DNA، RNA، siRNA و غیره استفاده می‌شود. پلیمرهای کوئوردیناسیونی دارای حجم منافذ بزرگی هستند که می‌توانند به آسانی مولکول‌های کوچک را به‌طور انتخابی از طریق پوشش تخلخل جابه‌جا کنند که در نهایت منجر به تعامل انتخابی درشت مولکول‌های زیستی (به‌عنوان مثال، آنزیم‌ها) با محیط اطراف می‌شود. در سال ۲۰۱۵، محققان ثابت

ما، توسعه درمان مؤثر سرطان با کاهش اثرات ثانویه است. در واقع اثربخشی مواد دارویی در درمان سرطان به‌طور عمده به دلیل انتقال ناکافی آن در بدن و رسانش نامطلوب به سلول‌های سرطانی محدود می‌شود. هدف از هر سامانه دارورسانی فراهم کردن مقدار داروی مورد نیاز به محل مناسب در بدن یا دستیابی سریع به آن و نیز حفظ دوز نگه‌دارنده دارو است.

خانواده پلیمرهای کوئوردیناسیونی به علت دارا بودن گروه‌های جانبی و قابلیت تطبیق پذیری تخلخل‌های آن می‌توانند به‌عنوان گزینه‌ای مناسب برای سامانه‌های رهایش دارو لحاظ شود. پلیمرهای کوئوردیناسیونی ظرفیت بسیار بالایی برای ذخیره دارو دارند؛ به این صورت که به ازای هر گرم از جامد متخلخل بیش از $1/4 \text{ g}$ از دارو را در خود جای می‌دهند و طی زمان طولانی آن را آزاد می‌کنند. بنابراین، طیف گسترده‌ای از مولکول‌های دارویی با خاصیت آب‌دوستی و آب‌گریزی می‌توانند به‌صورت کپسوله در این پلیمرها قرار بگیرند و به‌طور آهسته در محل مورد نظر رهایش پیدا کنند. آزادسازی تدریجی دارو به‌صورت کنترل‌شده و هدفمند موجب افزایش زمان اثر دارو و جلوگیری از هدر رفتن داروها می‌شود. این روش، به‌خصوص برای داروهای گران‌قیمت بسیار به‌صرفه است. همچنین از مزایای این نوع سامانه دارورسانی این است که به جای پخش شدن دارو در سراسر بدن، تنها بر سلول مورد نظر اثر می‌کند، بنابراین، اثر بدی بر سایر بخش‌های بدن ندارد. بدین ترتیب احتمال تماس دارو با سلول‌های سالم و عوارض جانبی آن تا حد زیادی کاهش می‌یابد [۱۹].

بسته‌بندی دارو درون این پلیمرهای کوئوردیناسیونی شامل برهم‌کنش‌های کووالانسی و غیرکووالانسی است (شکل ۳).

از آن جایی که بارگذاری دارو از طریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی می‌تواند فرایند برگشت‌پذیری را ایجاد کند، بنابراین برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی منجر به افزایش ظرفیت بارگذاری دارو در درون این پلیمرهای کوئوردیناسیونی می‌شود. MIL اولین گروه از پلیمرهای کوئوردیناسیونی هستند که به‌عنوان سامانه دارورسانی توسط فری (Frey) و همکارانش مورد بررسی قرار گرفتند. این خانواده از پلیمرهای کوئوردیناسیونی از مراکز فلزی سه‌ظرفیتی مانند آهن و لیگاندهای کربوکسیلیک اسید تشکیل شده‌اند. خانواده MIL با دارا

انجام شده پلیمرهای کوئوردیناسیونی مانند، HKUST-1 و CuBTC و MOF-199 در برابر باکتری اشرشیاکلاهی از خود خاصیت ضدباکتری نشان می دهند [۲۳].

۴-۸ مهار خوردگی فلزات

خوردگی سطوح فلزی، فرایند طبیعی ناشی از شرایط محیطی است. با این وجود، مبارزه با این پدیده (در صورت امکان از طریق اجرای رویکرد سبز) می تواند بسیار گران باشد. هر روزه مواد فلزی (به عنوان مثال آهن، فولاد، مس، روی و غیره) در معرض اکسیژن یا سایر اکسیدکننده ها (به عنوان مثال H_2O_2 و BO_3) دچار خوردگی می شوند. بنابراین، توسعه مهارکننده های خوردگی فلز در حال حاضر زمینه تحقیقاتی فعالی به منظور تمیز کردن/حذف لایه اکسید سطوح فلزی در صنعت است. پلیمرهای کوئوردیناسیونی، به طور معمول با مساحت سطح بالا، ماهیت سوپرامولکولی (درشت مولکول) گسترده و توپولوژی های منحصر به فرد غنی از سامانه های π و بخش های هتروآتمی، توانستند به عنوان بازدارنده خوردگی به نفع صنعت و جامعه مورد توجه قرار گیرند [۲۴].

۹-۴ حذف مواد شیمیایی مضر و آلاینده های

زیست محیطی

آلودگی محیط زیست امروزه یکی از مهم ترین مسائل و مشکلات جهان است و کوشش های زیادی برای حذف و کاهش این آلودگی ها از محیط زیست انجام شده است. مواد آلاینده و خطرناک معمول در محیط زیست شامل NO_x ، H_2S ، CO_x ، ترکیبات آلی فرار و رنگ ها و یون های فلزی است. جداسازی جذبی اجزای سمی سوخت، فاضلاب و هوا یکی از روش های جذاب و قابل توجه برای فناوری پاک سازی است. پلیمرهای کوئوردیناسیونی نسبت به دیگر جذب ها به دلیل امکان دسترسی به حداکثر جذب، حداکثر مکان های جذب، مساحت سطح بالا و زمان مورد نیاز کم تر، برتری دارد [۲۵]. به دلیل این که ماده جذب شده با استفاده از نیروهای واندروالس در درون حفره های جذب قرار می گیرد، این نوع جذب ها می توانند به آسانی بازیافت شوند.

۴-۱۰ جداسازی ترکیبات

پلیمرهای کوئوردیناسیونی به عنوان مواد متخلخل، این

کردند که می توانند مولکول های زیستی را در طی فرایند بلوری شدن MOF، کپسول کنند. آنزیم هایی که به این روش کپسول شده بودند، حتی پس از این که در معرض شرایط سخت (مانند حلال های تهاجمی و دمای بالا) قرار گرفتند، پایدار و فعال بودند. همچنین نمونه های اخیر این پلیمرها برای مصارف پزشکی نیز استفاده می شوند [۲۱].

۴-۵ داد و ستد درون مولکولی

پلیمرهای کوئوردیناسیونی می توانند برای نظارت بر زمان دقیق تغییر pH در سلول استفاده شوند. از آن جایی که pH نقش حیاتی در تنظیم عملکرد بین سلولی دارد، پلیمرهای کوئوردیناسیونی می توانند کاربردهایی برای اصلاح این جریان، تغییر سوخت و ساز و فرایند علایم (سیگنال) برای درمان بیماری داشته باشند و همچنین اهمیت زیادی در درک فرایندهای فیزیولوژیکی و طراحی منطقی سامانه های دارورسانی درون سلولی دارند. از جمله پلیمرهای کوئوردیناسیونی که برای این منظور استفاده شده اند می توان به پلیمرهای کوئوردیناسیونی نانومتخلخل UiO اشاره کرد که منجر به نشانه گذاری دقیق رنگ درون سلول می شوند [۲۱].

۴-۶ تصویربرداری پزشکی

از پلیمرهای کوئوردیناسیونی که دارای خواص فوتولومینسانس هستند می توان به عنوان سامانه حامل در زمینه تصویربرداری پزشکی استفاده کرد. با توجه به این که MOF ها دارای محتوای فلزی بالا هستند، کنتراست MRI با استفاده از MOF های مبتنی بر فلز پارامغناطیس به خوبی افزایش می یابد. برخی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی که برای تصویربرداری استفاده می شوند، پلیمرهای کوئوردیناسیونی نانومتخلخلی هستند که حاوی عناصر دسته لانتانیدها هستند. این عناصر ویژگی های شیمیایی و زیستی خوبی دارند [۲۲].

۴-۷ خواص ضدباکتری

پلیمرهای کوئوردیناسیونی که دارای فلزات Ni، Zn و Ag هستند، خواص ضدباکتریایی دارند. این خاصیت ضدباکتری پلیمرهای کوئوردیناسیونی به دلیل وجود یون های فلزی است که به راحتی وارد دیواره باکتری می شوند و سنتز پروتئین را تغییر می دهند. طبق مطالعات

جزء کاپرولاکتام (ϵ -Caprolactam) ساخته شده است. سامانه‌های سه‌تایی بسیار نادر هستند و ترکیبات دارای اجزای بیشتر، به‌طور کلی از مخلوط کردن مواد به دست می‌آیند و اغلب مواد چند-جزئی از مخلوط کردن فیزیکی حاصل می‌شوند. اگرچه طبیعت یاد گرفته است تا مواد منظمی که دارای اجزای زیادی هستند را تهیه کند. به‌عنوان مثال، DNA حاوی چهار هسته‌ی باز مختلف است. پروتئین‌ها حتی حاوی اجزای بیشتری بوده و ساختارهای پیچیده فوق‌العاده‌ای مانند آنزیم‌ها، ماهیچه‌ها یا غشاها را به وجود می‌آورند. به‌عنوان یکی دیگر از پیشرفت‌های بزرگ در زمینه MOFها می‌توان از تهیه چارچوب‌های فلز-آلی چندمتغیره (Multivariate) نام برد (شکل ۴). این دسته از MOFها دارای گروه‌های عاملی متعدد در یک چارچوب هستند [۲۷].

امکان وارد ساختن اجزای متعدد به درون ماده تک‌بلور، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های MOFها است. به‌عنوان مثال، فلزات مختلف، مولکول‌های متنوع، گروه‌های عاملی گوناگون که منجر به خواص منحصر به فرد و مختلفی می‌شوند. روش‌های مختلف و تنظیم‌پذیر سنتز این مواد می‌تواند ترکیباتی را با ویژگی‌های گوناگون به دست دهد که این امر آرزوی هر دانشمندی است که در زمینه علم مواد تحقیق می‌کند.

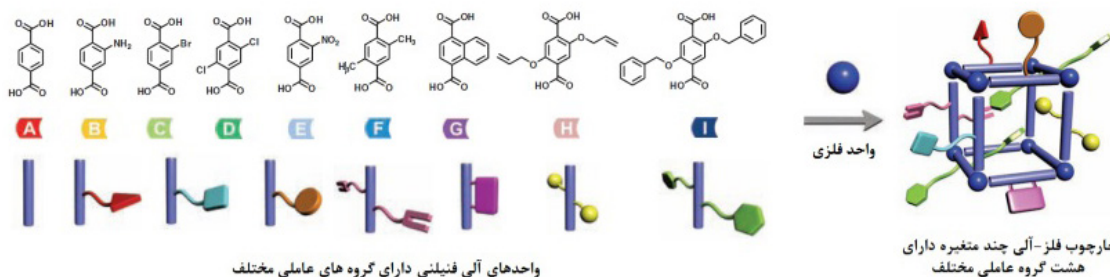
۱۲-۴ چارچوب‌های فلز-آلی به‌عنوان حسگر

ساختار هماهنگ و منحصربه‌فرد پلیمرهای کوئوردیناسیونی که شامل انواع یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی است، نه‌تنها رفتار جذب را بهبود می‌بخشد، بلکه ویژگی‌های منحصربه‌فرد دیگری چون خواص نوری، الکتریسیته و مغناطیسی را تقویت می‌کند.

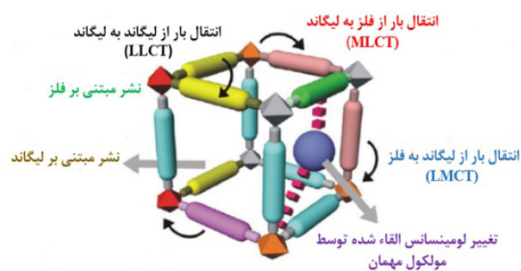
امکان را فراهم می‌سازند که ویژگی‌های حفره آن‌ها مانند اندازه حفره، حجم حفره و گروه‌های عاملی موجود در دیواره‌های حفره به‌وسیله انتخاب فلز و اجزای لیگاند و روش تهیه به‌صورت سامانه‌ای تنظیم شود و در نتیجه می‌توان از این مواد میکرومتخلخل در زمینه جداسازی مولکولی استفاده کرد. برخلاف ذخیره‌سازی، جداسازی نیاز به سطح خیلی بزرگ و حجم زیاد منافذ ندارد. اندازه منافذهای کوچک به‌طور معمول برای عمل جداسازی بالا مفید است. جاذب می‌تواند جذب شونده‌های مختلف را در چندین سازوکار جذب کند. یکی از مؤثرترین سازوکارها، اثر الک مولکولی (Molecular Sieving Effect) است که تنها مولکول‌های کوچک‌تر را با نسبت جداسازی بالایی جذب می‌کند و مانع عبور مولکول‌های بزرگ می‌شود. هرچه میزان گزینش‌پذیری این پلیمرهای کوئوردیناسیونی در جداسازی ترکیب‌ها بیشتر باشد، ارزشمندتر است. از عوامل مؤثر در گزینش‌پذیری می‌توان به قطر، شکل و نوع حفره‌ها اشاره کرد [۲۶]. امروزه استفاده از MOFها در جداسازی مخلوط مولکول‌های قطبی رواج پیدا کرده است. به‌عنوان مثال استفاده از چندین Zn-MOF با حفره‌های کوچک برای جداسازی انتخابی متانول و دی-اتیل استر مشاهده شده است.

۱۱-۴ چارچوب‌های فلز-آلی چندمتغیره

از دیگر ویژگی‌های پلیمرهای کوئوردیناسیونی می‌توان به پیچیدگی (Complexity) آن‌ها اشاره کرد. در دنیای ما، ماده خالص معمولاً حاوی یک یا دو جزء تشکیل‌دهنده است. به‌عنوان مثال، نایلون-۶ تنها از یک



شکل ۴ MOF چند متغیره دارای هشت گروه عاملی فنیلنی مختلف [۲۷]



شکل ۵ طرح‌واره‌ای از احتمالاتی که به نشر لومینسانس چارچوب‌های فلز-آلی کمک می‌کند

همچنین پلیمرهای کوئوردیناسیونی می‌توان به‌عنوان حسگر استفاده کرد که روش مناسبی برای تشخیص مواد شیمیایی خاص مانند ترکیبات آلی فرار، گازها، یونها یا مواد منفجره است. به این صورت که پلیمرهای کوئوردیناسیونی به‌طور مستقیم در تماس با محلول نمونه قرار می‌گیرد و نتایج مناسب را در زمان کم، دقت و گزینش‌پذیری بالا ارائه می‌دهد و به‌طور معمول، نیازی به نمونه‌برداری و رقیق‌سازی نیست [۲۸]. حفرات پایدار در داخل پلیمرهای کوئوردیناسیونی، زیستگاهی طبیعی برای مولکول مهمان است. جذب مولکول مهمان در داخل منبذها نه تنها باعث افزایش تعاملات مهمان-میزبان می‌شود، بلکه می‌تواند مولکول مهمان را به‌طور حساس و انتخابی تشخیص دهد. علاوه بر این، گروه‌های عاملی در پلیمرهای کوئوردیناسیونی، مانند مکان‌های اسیدی یا بازی لوئیس در لیگاندها، می‌توانند باعث افزایش تشخیص انتخابی مولکول مهمان شوند. یون‌های فلزی لانتانید به دلیل تنوع در اعداد کوئوردیناسیونی و دارا بودن خواص لومینسانس به‌طور گسترده در تهیه حسگرهای چارچوب فلز-آلی به کار می‌روند. با کاهش نسبت لیگاند به فلز، پلیمر متخلخلی با چگالی کم‌تر به دست می‌آید که می‌تواند خواص لومینسانس خود را حفظ کند. به‌طور کلی، خواص لومینسانس پلیمرهای کوئوردیناسیونی با توجه به تنوع ساختاری آن‌ها، می‌تواند از طریق سازوکارهای مختلف ایجاد شود (شکل ۵).

همچنین پلیمرهای کوئوردیناسیونی برای طراحی حسگرهای زیستی با هدف تشخیص بیماری نیز به کار می‌روند. خاصیت مغناطیسی و لومینسانس از جمله خواص حیاتی این چارچوب‌ها است که آن‌ها را قادر به انجام کاربردهای حسگرهای زیستی می‌کند [۲۹].

همچنین پلیمرهای کوئوردیناسیونی برای طراحی حسگرهای زیستی با هدف تشخیص بیماری نیز به کار می‌روند. خاصیت مغناطیسی و لومینسانس از جمله خواص حیاتی این چارچوب‌ها است که آن‌ها را قادر به انجام کاربردهای حسگرهای زیستی می‌کند [۲۹].

۱۳-۴ استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی به‌عنوان قالب

با توجه به حفرات منظم پلیمرهای کوئوردیناسیونی، می‌توان از آن‌ها به‌عنوان قالب برای رشد مواد جاسازی شده در درون حفرات با هدف تولید ذرات در مقیاس نانو استفاده کرد. در سال ۲۰۰۵، فیشر و همکاران برای اولین بار نشان دادند که MOF‌ها می‌توانند به‌عنوان قالب برای پشتیبانی از رشد نانوذرات فلزی استفاده شوند. از آن زمان به بعد، طیف وسیعی از نانوذرات فلزی مانند Pt, Ag, Au, Pd, Ru, Cu و اکسیدفلزات مانند

۵ نتیجه‌گیری

پلیمرهای کوئوردیناسیونی نانومتخلخل دسته‌ای جدید از هیبریدهای بلوری معدنی-آلی هستند که امروزه حجم وسیعی از مطالعات در زمینه‌های علم مواد، شیمی، فیزیک و نانوفناوری را به خود اختصاص داده‌اند. هم‌اکنون از این ترکیبات به‌طور گسترده در زمینه‌های کاتالیزور ناهمگن، نوری غیرخطی، دارورسانی، خواص لومینسانس و مغناطیس در مقیاس آزمایشگاهی و تجاری استفاده می‌شود. مطالعات بسیاری بر روی توانایی این پلیمرها به‌منظور جداسازی، جذب، ذخیره‌سازی و رهاسازی گازهایی مانند هیدروژن، متان و دی‌اکسیدکربن و کاربرد آن‌ها در صنعت حمل‌ونقل صورت گرفته است. شاید پلیمرهای کوئوردیناسیونی هنوز به‌طور کامل قادر به نجات دنیا نباشند، اما در حقیقت این مواد در این مسیر بزرگ قدم بر می‌دارند.

مراجع

- Zhou Y., Nanotubes: A New Carrier for Drug Delivery Systems. *Open Nanoscience J*, 2, 1-5, **2008**.
- Manocha S. M., Porous Carbons. *Sadhana*, 28, 335-348, **2003**.
- Yaghi O., Li H., Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *Journal of the American Chemical Society*, 117, 10401-10402, **1995**.
- Zhu Q.-L., Xu Q., Metal-Organic Framework Composites, *Chemical Society Reviews*, 43, 5468-5512, **2014**.
- Chui S. S.-Y., Lo S. M.-F., Charmant J. P., Orpen A. G., Williams I. D., A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, *Science*, 283, 1148-1150, **1999**.
- Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O'keeffe M., Yaghi O. M., Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage, *Science*, 295, 469-472, **2002**.
- Kumar P., Deep A., Kim K.-H., Metal Organic Frameworks for Sensing Applications, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 73, 39-53, **2015**.
- Stock N., Biswas S., Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chemical Reviews*, 112, 933-969, **2011**.
- Li Q., Wu X., Huang X., Deng Y., Chen N., Jiang D., Zhao L., Lin Z., Zhao Y., Tailoring the Fluorescence of AIE-Active-Metal-Organic Frameworks for Aqueous Sensing of Metal Ions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 3801-3809, **2018**.
- Meilikhov M., Yusenko K., Esken D., Turner S., Van Tendeloo G., Fischer R. A., Metals@ MOFs-loading MOFs with Metal Nanoparticles for Hybrid Functions, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 3701-3714, **2010**.
- Lu Z. Z., Zhang R., Pan Z. R., Li Y. Z., Guo Z. J., Zheng H. G., Metal-Organic Frameworks Constructed from Versatile $[\text{WS}_4\text{Cu}_x]_x-2$ Units: Micropores in Highly Interpenetrated Systems, *Chemistry-A European Journal*, 18, 2812-2824, **2012**.
- Morsali A., Masoomi M. Y., Structures and Properties of Mercury(II) Coordination Polymers, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 1882-1905, **2009**.
- Kappe C. O., Dallinger D., Murphree S. S., Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists, Strategies, Instruments, and Protocols, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2009**.
- Klimakow M., Klobes P., Thünemann A. F., Rademann K., Emmerling F., Mechanochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks: a Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas, *Chemistry of Materials*, 22, 5216-5221, **2010**.
- Mueller U., Puetter H., Hesse M., Schubert M., Wessel H., Huff J., Guzman M., Method for Electrochemical Production of a Crystalline Porous Metal Organic Skeleton Material, Google Patents, **2011**.
- Shono T., Mingos D., Baghurst D., Lickiss P., Novel Energy Sources for Reactions, the Press Syndicate of the University of Cambridge, *Cambridge*, **2000**.
- Li B., Chrzanowski M., Zhang Y., Ma S., Applications of Metal-Organic Frameworks Featuring Multi-Functional Sites, *Coordination Chemistry Review*, 307, 106-129, **2016**.
- Banerjee R., Phan A., Wang B., Knobler C., Furukawa H., O'keeffe M., Yaghi O. M., High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO_2 Capture, *Science*, 319, 939-943, **2008**.
- Morris W., Briley W. E., Auyeung E., Cabezas M. D., Mirkin C. A., Nucleic Acid-Metal Organic Framework (MOF) Nanoparticle Conjugates, *Journal of the American Chemical Society*, 136, 7261-7264, **2014**.
- Férey G., Latroche M., Serre C., Millange F., Loiseau T., Percheron-Guegan A., Hydrogen Adsorption in the Nanoporous Metal-benzenedicarboxylate $\text{M}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_n$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$), MIL-53, *Chemical Communications*, 24, 2976-2977, **2003**.
- He C., Lu K., Lin W., Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Real-Time Intracellular pH Sensing in Live Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 136, 12253-12256, **2014**.
- Taylor K. M., Jin A., Lin W., Surfactant Assisted Synthesis of Nanoscale Gadolinium Metal-Organic Frameworks for Potential Multimodal Imaging, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 7722-7725, **2008**.
- Beg S., Rahman M., Jain A., Saini S., Midoux P., Pichon C., Ahmad F. J., Akhter S., Nanoporous Metal Organic Frameworks as Hybrid Polymer-metal Composites for Drug Delivery and Biomedical Applications, *Drug Discovery Today*, 22, 625-637, **2017**.
- Mesbah A., Jacques S., Rocca E., François M., Steinmetz J., Compact Metal-Organic Frameworks for Anti Corrosion Applications: New Binary Linear Saturated Carboxylates of Zinc, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1315-1321, **2011**.
- Babich I., Moulign J., Science and Technology of Novel

- Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: a Review, *Fuel*, 82, 607-631, **2003**.
26. Qiu, S., Zhu, G., Molecular Engineering for Synthesizing Novel Structures of Metal–Organic Frameworks with Multifunctional Properties, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 2891-2911, **2009**.
27. Furukawa H., Ko N., Go Y. B., Aratani N., Choi S. B., Choi E., Yazaydin A. Ö., Snurr R. Q., O’Keeffe M., Kim J., Multiple Functional Groups of Varying Ratios in Metal-Organic Frameworks, *Science*, 327, 846-850, **2010**.
28. Xu X.-Y., Yan B., Eu(III)-Functionalized MIL-124 as Fluorescent Probe for Highly Selectively Sensing Ions and Organic Small Molecules Especially for Fe(III) and Fe(II), *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 721-729, **2014**.
29. Wei W., Dong S., Huang G., Xie Q., Huang, T., MOF-Derived Fe₂O₃ Nanoparticle Embedded in Porous Carbon as Electrode Materials for Two Enzyme-based Biosensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 260, 189-197, **2018**.
30. Bhakta R. K., Herberg J. L., Jacobs B., Highley A., Behrens Jr R., Ockwig N. W., Greathouse J. A., Allendorf M. D., Metal–Organic Frameworks as Templates for Nanoscale NaAlH₄, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 13198-13199, **2009**.

