

واژه‌های کلیدی:

چارچوب‌های فلز-آلی،
چارچوب‌های آلی کووالانسی،
چندسازه‌ی MOF@COF

چندسازه‌های حاوی چارچوب‌های فلز-آلی / چارچوب‌های آلی-کووالانسی: مروری بر روش‌های ساخت و کاربردها

مرضیه کاویان، میلاد غنی*

مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

چکیده ...

در دهه‌های گذشته، مواد متخلخل توجه زیادی را در فیزیک، شیمی و علم مواد به خودشان جلب کرده‌اند. در میان ترکیبات مختلف، چارچوب‌های فلز-آلی (Metal Organic Frameworks, MOFs) و چارچوب‌های آلی کووالانسی (Covalent Organic Frameworks, COFs)، به‌عنوان مواد متخلخل بلوری، با سرعت بسیار بالایی توسعه یافتند. MOFها زیرگروهی از ترکیبات متخلخل محسوب می‌شوند که در آن‌ها، لیگاندهای آلی به همراه کاتیون‌های فلزی به یکدیگر متصل هستند. COFها مواد جامد آلی دو یا سه‌بعدی با ساختارهای گسترده هستند که در آن بلوک‌های سازنده توسط پیوندهای کووالانسی قوی به هم متصل هستند. این ترکیبات دارای مزایای منحصر به فردی از جمله ساختارهای کاملاً تعریف‌شده و قابل تنظیم، سطح بزرگ، تخلخل بالا و سهولت اصلاح چارچوب هستند که آن‌ها را به بسترهای میزبان ایده‌آلی برای مهمانان مختلف از جمله پلیمرها، نانوذرات اکسید فلزی و نیمه‌هادی‌ها برای ایجاد چندسازه‌های مبتنی بر MOF یا COF تبدیل می‌کند. چندسازه‌ها نسبت به ترکیبات تک‌جزئی، همیشه خواص جدیدی را نشان می‌دهند که ناشی از اثرات هم‌افزایی آن‌ها است. بنابراین، برای بهبود بیشتر عملکرد و گسترش کاربردهای آن‌ها، تلاش‌های زیادی برای طراحی و ساخت انواع چندسازه‌های مبتنی بر MOF یا COF انجام شده است. از این رو، در این مطالعه ادغام MOFها و COFها، روش‌های ساخت آن‌ها و نیز کاربردهای این چندسازه‌ها، مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

۱ مقدمه

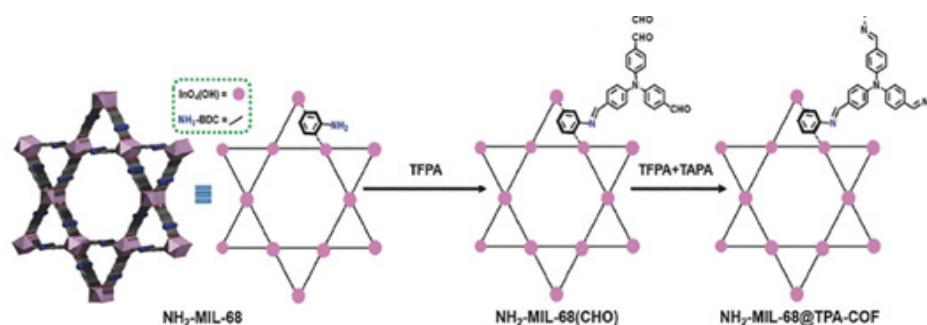
از زمانی که مفهوم MOFs در سال ۱۹۹۰ و اولین COFs در سال ۲۰۰۵ توسط یاغی و همکاران گزارش شد، هر دو چارچوب با سرعت فوق‌العاده‌ای در حال توسعه هستند و به دو ستون مهم در شیمی تبدیل شدند [۲ و ۱]. تا کنون، بیش از ۸۰۰۰۰ چارچوب فلز-آلی با بیش از ۲۰۰۰ توپولوژی مختلف و ۵۰۰ چارچوب آلی کووالانسی با بیش از ۱۸ توپولوژی مختلف گزارش شده است. به دلیل تنوع ساختاری و قابلیت تنظیم، هر دو MOF و COF بسترهای مولکولی میزبان ایده‌آلی برای ادغام مهمانان مختلف از جمله پلیمرها، نانوذرات اکسید فلزی و نیمه‌هادی در ساختارهای آلی منظم برای ایجاد چندسازه‌های مبتنی بر MOF یا COF هستند [۳]. نکته‌ی جالب توجه این است، هنگامی که چندسازه‌ها با مواد تک‌جزئی مقایسه می‌شوند، خواص MOF و COF همیشه به‌طور چشمگیری افزایش یافته یا خواص جدیدی را نشان می‌دهند که از اثرات هم‌افزایی آن‌ها به دست می‌آیند. در چند دهه گذشته، مواد متخلخل پیشرفته متنوعی متشکل از مواد معدنی و آلی، مانند زئولیت‌ها [۴]، پلیمرهای آلی متخلخل [۵]، چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) [۶] و چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) [۷] به‌طور گسترده در بسیاری از زمینه‌های علمی و فناوری مورد توجه قرار گرفته‌اند. در میان آن‌ها، MOFها و COFها، به‌عنوان زیرمجموعه‌ای از مواد متخلخل با نظم نوظهور و پررونق، از زمانی که برای اولین بار کشف شدند، توجه تحقیقاتی گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۸]. MOFها زیرگروهی از ترکیبات متخلخل محسوب می‌شوند که در آن‌ها، لیگاند‌های آلی به‌همراه کاتیون‌های فلزی به یکدیگر متصل هستند. این ترکیبات اولین بار، توسط یاغی و همکاران در سال ۱۹۹۵ معرفی شدند [۹]. در طول دهه گذشته، MOFها به دلیل ویژگی‌های ساختاری جذاب آن‌ها مانند متخلخل بودن، سطح زیاد و پایداری حرارتی، وجود یون‌های فلزی مرکزی، وجود پیونددهنده‌ها و عامل‌دارشدن یا اصلاح آن‌ها با سایر ترکیبات از جمله آمین‌ها، الکل‌ها، آلدهیدها و غیره به‌عنوان انواع جدیدی از مواد جاذب برای فنون مختلف آماده‌سازی نمونه به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفتند. تاکنون انواع زیادی از این ترکیبات، دارای فلزات مختلف از جمله Zn, Cr, Cu, Fe و AI سنتز شدند. این مواد به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردی که دارند، کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف از جمله: ساخت کاتالیزورها، ذخیره گاز و غیره پیدا کرده‌اند [۱۰]. COFها مواد جامد آلی دو یا سه‌بعدی با ساختارهای گسترده هستند که در آن بلوک‌های سازنده توسط پیوندهای کووالانسی قوی به هم متصل هستند. این زمینه تحقیقاتی به تازگی در سال

۲۰۰۵ توسط یاغی و همکاران ظهور کرده است [۱۱]. این ترکیبات، متخلخل و بلوری بوده و از عناصر سبک H, B, C, N, O ساخته شده‌اند. از ویژگی‌های آن‌ها می‌توان به متخلخل بودن، اندازه‌ی منافذ یکنواخت، اندازه‌ی حفره‌های قابل تنظیم و چگالی کم اشاره کرد که موجب شده است این چارچوب‌ها کاربردهای متنوعی پیدا کنند [۱۱].

اخیراً به‌منظور افزایش خواص مواد منفرد اصلی، توجه فزاینده‌ای به سوی ترکیب اجزا برای به‌دست‌آوردن چندسازه‌ها، جلب شده است که می‌تواند خواص فیزیکی و شیمیایی و عملکرد اجزای جداگانه را ترکیب کند. در حال حاضر، تمرکز حجم زیادی از مطالعات روی MOFها، از سنتز اولیه به تحقیق در مورد عملکرد و کاربردهای آن‌ها تغییر کرده است [۱۲]. با این حال، MOFها هنوز هم به دلیل برخی نقص‌های ذاتی، دامنه کاربرد نسبتاً محدودی دارند. از محدودیت‌های MOF می‌توان به پایداری شیمیایی پایین در بسیاری از حلال‌ها و در بعضی از شرایط (محیط اسیدی و بازی)، تکرارپذیری کم و گزینش‌پذیری کم آن‌ها اشاره کرد. برای غلبه بر این مشکلات، محققان شروع به ترکیب MOFها با سایر مواد کاربردی برای تهیه چندسازه‌هایی مانند MOFs/سیلیکا، MOFs/پلیمرها، MOFs/آنزیم‌ها و MOFs/مواد کربنی کردند [۱۳-۱۵]. در مقایسه با MOFها، COFها همچنین دارای محدودیت‌های ذاتی مانند نامحلول بودن و پراکندگی ضعیف پودرهای COF میکروبلوری در اکثر حلال‌ها هستند. اما از آنجایی که COFها، ساختارهای فیزیکی پایدارتری دارند و در محیط‌های اسیدی و بازی قابل نگهداری بوده و پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی دارند، با ادغام این دو چارچوب می‌توان بر محدودیت‌های آن‌ها غلبه کرد. به‌عنوان مثال در برخی موارد، وجود نانوذرات مغناطیسی می‌تواند منافذ MOFها را مسدود کرده، ظرفیت جذب و عملکرد آن‌ها را کاهش دهد. بنابراین، اصلاح سطح MOFهای مغناطیسی با استفاده از COFهایی با پایداری، مساحت سطح و ظرفیت جذب بالا می‌تواند این مشکل را برطرف کند. در نتیجه، برای به حداکثر رساندن ویژگی‌های ذاتی آن‌ها و اعطای عملکردهای اضافی، ادغام مواد MOF و COF به‌منظور ایجاد اثر هم‌افزایی، راهبردی مناسب است. از این رو، چندسازه‌های MOF@COF از سال ۲۰۱۶ در حال توسعه هستند [۱۶]. در ادامه بر بررسی روش‌های ادغام این مواد پرداخته خواهد شد.

۲ ادغام MOFs و COFs

تهیه چندسازه‌های MOF@COF عمدتاً به پیوندهای کووالانسی مانند پیوندهای ایمین، پیوندهای آمیدی و پیوندهای



شکل ۱ روش تهیه چندسازه‌های MOF@COF [۱۷].

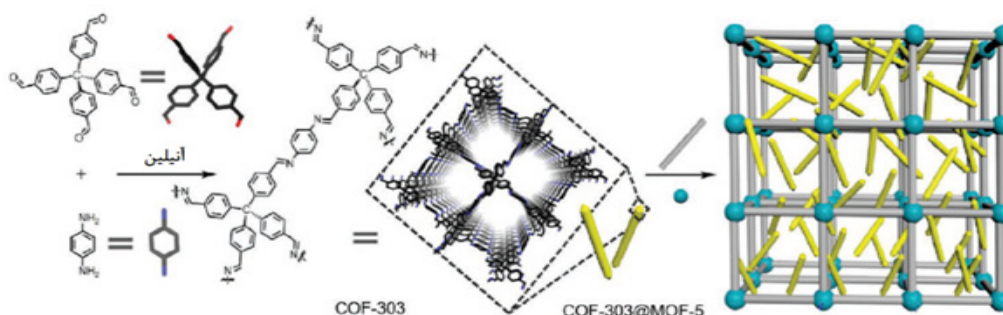
غیرکروالانسی ایجاد می‌شود. برای مثال، ژو و همکارانش مفهوم سنتز مدولار را از ادغام MOF و COF گسترش دادند [۱۸]. ژو و همکاران، روش سنتز جدیدی ایجاد کردند که می‌تواند بلوک‌های ساختمانی ساده را به روبناهای پیچیده پیوند دهد. به‌طور خاص، COF-303 به‌عنوان بستر مدولار برای رشد MOF-5 انتخاب شد (شکل ۲). جالب توجه است که ظاهر دانه‌های COF تأثیر زیادی بر هسته و رشد MOF-5 داشت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope) نشان دادند که COF-303@MOF-5 سنتز شده، مورفولوژی مکعبی با سطح لایه‌ای منظم را نشان می‌دهد.

- واکنش پل بین COF و MOF (MOF+COF)، که توسط پیوندهای آمیدی به هم مرتبط می‌شوند. در این روش، ابتدا ترکیبات MOF و COF جداگانه سنتز شده، سپس توسط پیوندهای آمیدی به یکدیگر متصل می‌شوند. ساخت MOF+COF را می‌توان با واکنش پل پس از سنتز جداگانه ترکیبات MOF و COF به‌دست آورد. در سال ۲۰۱۸، چندسازه‌ی جدید MOF+COF با موفقیت از طریق پیوندهای آمیدی تهیه شد. ژو و همکارانش روش جدیدی را بر اساس اصلاح کووالانسی پساسنتزی برای ساخت چندسازه‌ی متخلخل MOF@COF گزارش کردند (شکل ۳) [۱۹]. NH₂-MIL-125 (Ti)

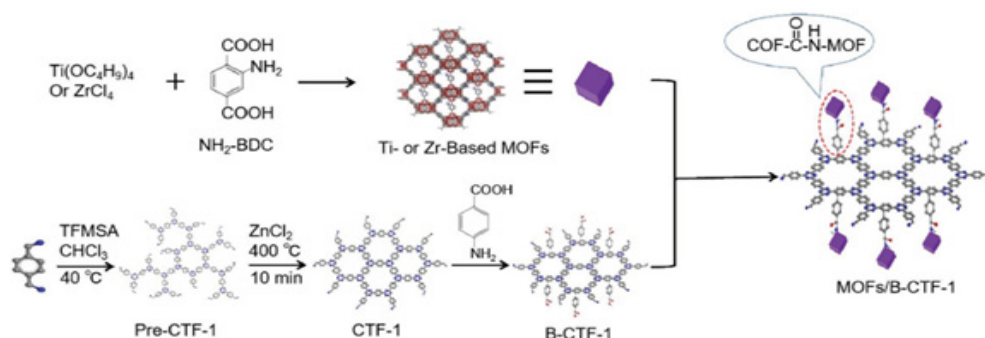
کتوردیناسیون یا پیوندهای غیرکروالانسی مانند برهمکنش π - π بین MOFs و COFها متکی است. روش ساخت فعلی چندسازه‌های MOF@COF را می‌توان با توجه به ساختار آن‌ها به سه نوع طبقه بندی کرد:

- COF رشد یافته بر روی MOF (MOF@COF)، که عمدتاً توسط پیوندهای ایمین، به هم مرتبط می‌شوند. این روش، رایج‌ترین روش برای تهیه چندسازه‌های MOF@COF بوده است. اولین نمونه استفاده از MOFها به‌عنوان بستر رشد COF، توسط ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۸ گزارش شد [۱۷]. یک MOF معمولی (NH₂-MIL-68) به‌علت پایداری حرارتی و شیمیایی عالی آن تحت شرایط مختلف تجربی، به‌عنوان بستر انتخاب شد. علاوه بر این، گروه‌های عاملی آمین در NH₂-MIL-68 امکان رشد بیشتر COF را فراهم کردند. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، چندسازه‌ی جدید NH₂-MIL-68@TPA-COF با بلورینگی بالا با موفقیت از طریق اصلاح دو مرحله‌ای سنتز شد.

- MOF رشد یافته بر روی COF (COF@MOF). به همین ترتیب، COF می‌تواند به‌عنوان بستری برای رشد MOFها برای سنتز چندسازه‌های COF@MOF عمل کند که چندسازه‌ی حاصل توسط پیوندهای کتوردیناسیون و پیوندهای



شکل ۲ روش تهیه چندسازه‌های COF@MOF [۱۸].



شکل ۳ روش تهیه چندسازه‌ی MOF+COF [۱۹].

دارای گروه عاملی آمین به دلیل پایداری بالا و سهولت تغییرات شیمیایی بیشتر به عنوان هدف انتخاب شد. CTF-1 به دلیل مقاومت خوب آن‌ها در برابر آب و حلال‌های آلی برای تثبیت نانوذرات MOF انتخاب شد. سطح COF-1 با ۴-آمینو بنزوئیک اسید عامل‌دار شد. واکنش پل بین MOFs و CTF-1 عامل‌دار شده با بنزوئیک اسید برای تشکیل چندسازه‌ی MOF+CTF-1 صورت گرفت.

۳ کاربردها

توسعه چندسازه‌های MOF@COF با توجه به بلوک‌های ساختمانی متنوع و قابل طراحی و به دلیل مساحت سطح بالا و ویژگی‌های آسان برای اصلاح، پیشرفت قابل توجهی داشته و در موارد زیادی استفاده شده که از کاربردهای آن می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۳-۱ نور کاتالیزگر

چندسازه‌های MOF/COF دارای مزایای منحصربه‌فرد برای ساختارهای متنوع و قابل طراحی برای بهینه‌سازی عملکرد فنورکاتالیزگر هستند. کانال‌های متخلخل منحصربه‌فرد می‌توانند سرعت واکنش کاتالیزوری را تسریع کنند. اولین چندسازه‌ی هسته-پوسته MOF@COF توسط ژانگ و همکارانش سنتز شد (شکل ۱) [۱۷].

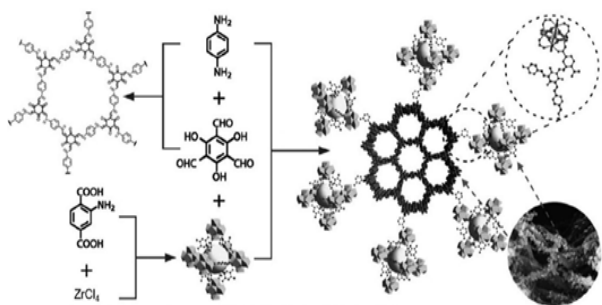
به منظور بهبود بیشتر عملکرد نورکاتالیزگر چندسازه‌های MOF@COF، کای و همکارانش مجموعه‌ای از نورکاتالیزگرهای MOF@COF را با واحدهای COF نورفعال بالا گزارش کردند [۲۰].

۳-۲ واکنش تکامل هیدروژن نور کاتالیزگر

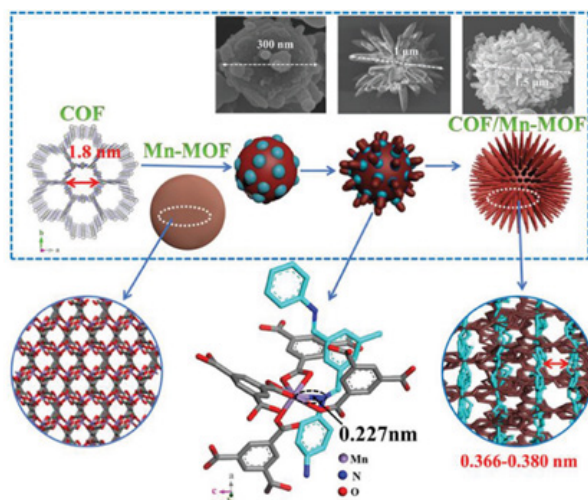
(Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction, HE)
پیوند کووالانسی به عنوان پیونددهنده‌ای پایدار بین اجزای

۳-۳ کاتالیزور واکنش آلی

ساختار متخلخل و قابل طراحی MOFs و COFs به عنوان کاتالیزور نیز در ارتقای برخی از واکنش‌های آلی، بالقوه بود. فلزات نجیب فعالیت خاصی برای کاتالیز دارند. برای بهبود



شکل ۴ طرح‌واره سنتز چندسازه‌ی NH₂-Uio-66@TpPa-1-COF [۲۱].

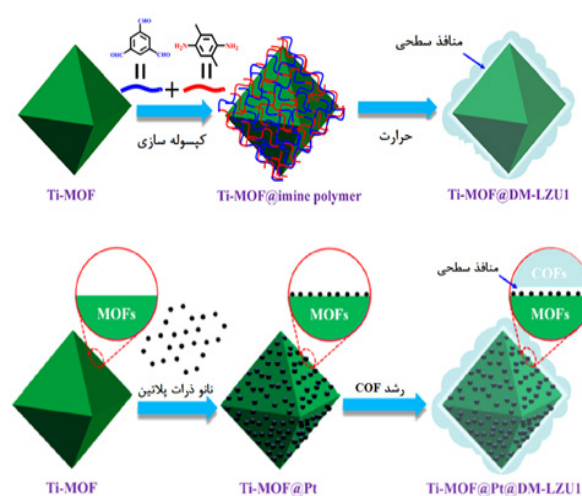


شکل ۶ طرح‌واره فرایند تهیه چندسازه‌ی COF@Mn-MOF [۲۳].

چندسازه‌ی ناشی از کثوردیناسیون COF مبتنی بر ایمین و MOF مبتنی بر منگنز (COF@Mn-MOF) را گزارش کردند [۲۳]. پیوند Mn-N نقش مهمی در تشکیل ساختار به هم پیوسته ایفا می‌کند (شکل ۶). اثر هم‌افزایی قوی بین MOF و COF به COF@Mn-MOF عملکردی عالی به منظور ذخیره‌سازی انرژی اعطا کرد. این پژوهش، موقعیتی برای دستیابی به چندسازه‌های امیدوارکننده‌تر با تنظیم ساختاری در سطح مولکولی، طراحی مورفولوژی در اندازه نانو/میکرو و بهینه‌سازی خواص ارائه کرد.

۳-۵ جذب آلودگی

فلزات سنگین، رنگ‌ها و آلاینده‌های آلی، آلاینده‌های اصلی تولید صنعتی بوده‌اند و برای منابع آب شیرین مضر هستند. جذب سطحی به دلیل بازده بالا، عملیات آسان و هزینه کم به عنوان روشی سبز در حذف این آلاینده‌ها در نظر گرفته شده است. ساختار منافذ چندسازه‌های MOF@COF مزیت منحصربه‌فردی در جذب آلودگی ایجاد می‌کند. دشتیان و همکارانش چندسازه‌ی جدید MOF-5@COF برای حذف سریع و کارآمد هم‌زمان رنگ‌های کاتیونی اورامین O (AO) و رودامین B (RB) ایجاد کردند [۲۴]. ساختار مکعبی MOF-5 به همراه شکل منظم و کروی در اندازه نانو COF مزیت منحصربه‌فرد برای M5C آماده شده فراهم می‌کند. مسیر آماده‌سازی دقیق در شکل ۷ نشان داده شده است. آزمایش جذب نشان داد که MOF-5@COF در حذف رنگ‌های کاتیونی AO و RB از طریق برهم‌کنش‌های هم‌افزایی متعدد مانند برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، برهم‌کنش‌های اسید-باز لوئیس و برهم‌کنش‌های π - π مؤثر

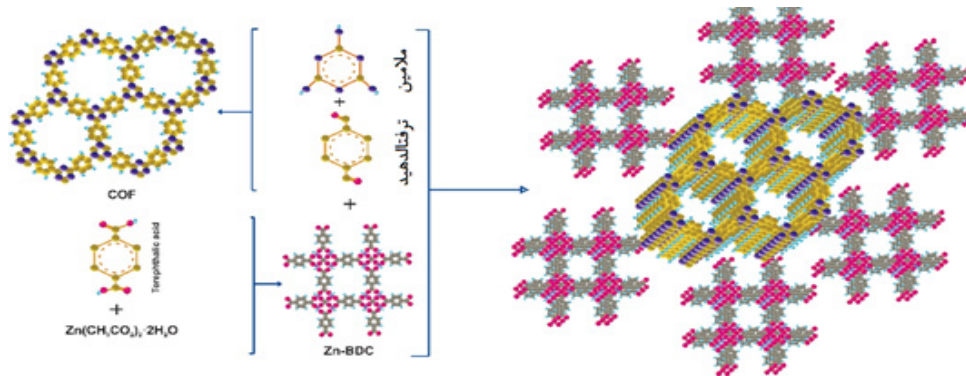


شکل ۵ طرح‌واره آماده‌سازی Ti-MOF@Pt@DM-LZU1 [۲۲].

بیشتر بازده کاتالیزوری، چندسازه‌های چارچوب فلز-آلی/فلز/چارچوب آلی کووالانسی (MOF@Metal@COF) با ساختار ساندویچی نیز توسعه یافته‌اند. کیم و همکاران نانوراکتوری با منافذ سطحی و ترشوندگی سطحی کنترل‌شده به عنوان نورکاتالیزگر برای هیدروژن‌دار کردن استایرن ایجاد کردند [۲۲]. برای به دست آوردن چندسازه‌ی Ti-MOF@DM-LZU1 از روش دومرحله‌ای استفاده شد. به طور مشابه، Ti-MOF@Pt@DM-LZU1 با جایگزین Ti-MOF به عنوان بلوک ساختمانی شد، به دست آمد (شکل ۵). نانوذرات پلاتین در منافذ سطحی بین Ti-MOF و DM-LZU1 محصور شدند. حضور پلاتین، جداسازی بار Ti-MOF را افزایش داد و ساختار متخلخل آب‌گریز DM-LZU1 به غنی‌سازی واکنش‌دهنده کمک کرد. هیدروژن‌دار کردن استایرن تحت تابش نور مرئی برای ارزیابی فعالیت نورکاتالیزگر Ti-MOF@Pt و DM-LZU1 انجام شد. نتایج نشان داد که منافذ سطحی که به عنوان نانوراکتور عمل می‌کنند، انتقال الکترون‌ها و جرم را بین نانوذرات پلاتین و واکنش‌دهنده‌ها افزایش می‌دهند.

۳-۴ ذخیره انرژی

در سال‌های اخیر، تحقیقات در مورد تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی به دلیل افزایش تقاضای انرژی و تخریب محیط‌زیست جهانی به طور تصاعدی رشد کرده است. بنابراین، ادغام دو ترکیب COF و MOF برای به دست آوردن حداکثر عملکرد بسیار مطلوب است. با توجه به اینکه گروه‌های آلی COF ممکن است با یون‌های فلزی MOF کثوردینه شوند، وانگ و همکارانش



شکل ۷ تصویر گرافیکی سنتز چندسازه‌ی MOF-5@COF [۲۴].

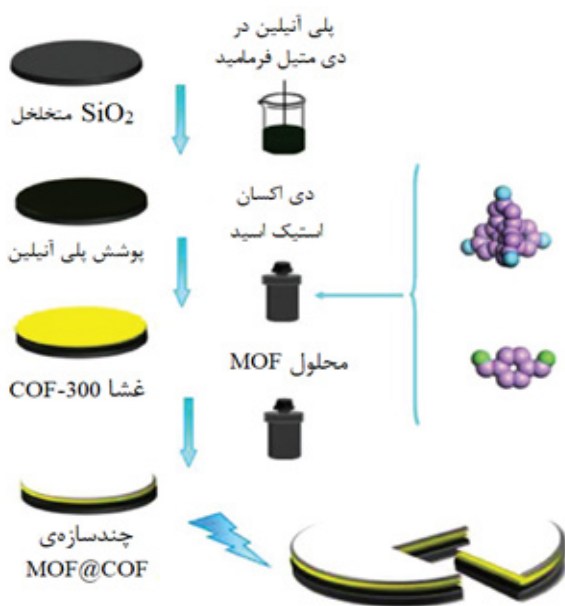
۳-۷ حسگرها

گرایش به سمت محصولات مراقبت شخصی و جایگزین‌های سازگار با محیط‌زیست باعث رونق تحقیقات حسگرها شده است. ساختار مسطح منحصربه‌فرد، سطح ویژه قابل‌توجه و پیوند هیدروژنی MOFها و COFها باعث افزایش کارایی و افزایش سطح تماس می‌شود. ژانگ و همکارانش بستر آبتاحسگر فوق‌حساس جدید را بر اساس تهیه‌ی چندسازه‌ی MOF@COF برای تعیین باقیمانده آنتی‌بیوتیک در نمونه‌های واقعی گزارش کردند [۲۶]. شکل ۹ ساخت نانوساختار دولایه Co-MOF@TPN-COF را نشان می‌دهد. مساحت سطح ویژه بالا و گروه‌های غنی از نیتروژن Co-MOF@TPN-COF سنتز شده، علت جذب عالی آن است. نتایج نشان دادند که آبتاحسگر

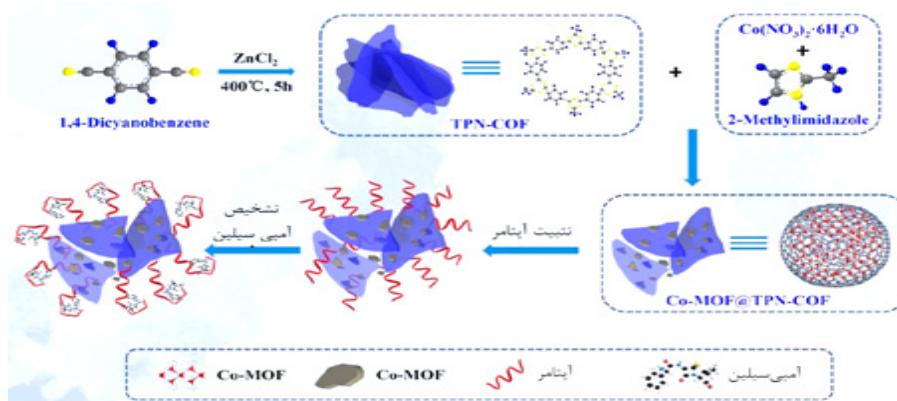
بازده جذب قوی چندسازه‌های MOF@COF را می‌توان به تشکیل پیوندهای آمیدی بین COF و MOFs نسبت داد که باعث بهبود پایداری جاذب شد.

۳-۶ جداسازی گاز

فرایندهای جداسازی غشایی به‌دلیل بازده بالا، هزینه‌های انرژی کم و بهره‌برداری آسان، توجه زیادی را از سوی صنعت پتروشیمی به خود جلب کرده است. اخیراً، به‌دلیل تنوع ساختاری، اندازه منافذ یکنواخت، اندازه‌ی حفره‌های قابل‌تنظیم و ویژگی‌های جداسازی عالی، علاقه فزاینده‌ای به توسعه MOF و COF به‌عنوان غشا وجود داشته است. غشاهای مبتنی بر MOF و COF نامزد ایده‌آلی در زمینه غشا برای جداسازی گاز برای غلبه بر گزینش‌پذیری ضعیف، پایداری ناکافی و عدم آرایش منافذ منظم غشاهای پلیمری سنتی در نظر گرفته شدند. روش ایده‌آل برای حل این مشکلات، ساخت غشا با استفاده از چندسازه‌های دارای ساختارهای متخلخل بود. از این رو، کیو و همکاران با موفقیت اولین غشای COF@MOF را با استفاده از MOF سه‌بعدی آماده کردند [۲۵]. MOF سه‌بعدی طراحی شده، محل‌های اتصال را در امتداد جهت عمودی برای قرار گرفتن بلوک‌های سازنده COF دویعدی فراهم می‌کند. مکان‌های فلزی غیراشباع روی سطح فیلم UiO-66 نقش حیاتی در رشد فیلم دویعدی H₂P-DHPH در بالای لایه UiO-66 ایفا کردند (شکل ۸). نفوذ گاز نشان داد که اندازه منافذ UiO-66 (۱ nm) و H₂P-DHPH COF (۲/۵ nm) بسیار بزرگ‌تر از قطر جنبشی H₂ (۰/۲۸۹ nm) و CO₂ (۰/۳۳ nm) بود. در نتیجه، انتقال گازها در غشای چندسازه توسط سازوکار انتشار محلول کنترل می‌شد. توجه به این نکته مهم بود که هم‌افزایی بین MOF و COF غشای تهیه‌شده منجر به نفوذپذیری فوق‌العاده بالای H₂ و CO₂ شد که به‌طور قابل‌توجهی از غشاهای پلیمری پیشی گرفت.



شکل ۸ طرح‌واره ساخت غشاهای COF@MOF.



شکل ۹ طرح‌واره ساخت آپتاسگر مبتنی بر Co-MOF@TPN-COF برای تشخیص آمپی سیلین [۲۶].

اندامک‌های مصنوعی و حتی سلول‌های مصنوعی را گسترش داده است.

۳-۹ جذب و جداسازی

جذب و جداسازی ارتباط نزدیکی با حفاظت از محیط‌زیست و استفاده از انرژی در جامعه انسانی دارد. به‌عنوان مثال، ذخیره‌سازی گاز و مایع برای استفاده گسترده از انرژی پاک ضروری است. علاوه بر این، جداسازی، به‌ویژه برای جداسازی دی‌اکسیدکربن (CO₂) از مخلوط‌های متنوعی از جمله H₂، N₂، CO و CH₄ برای کاهش اثر گلخانه‌ای بسیار مهم است. فناوری‌های ذخیره‌سازی و جداسازی سنتی به انرژی و سرمایه زیادی نیاز دارند. در مقابل، مواد متخلخل بلوری مانند MOF و COF به‌دلیل مزایای ذکرشده، به‌عنوان گزینه‌های امیدوارکننده برای جذب و جداسازی آشکار شده‌اند. به‌عنوان مثال، چندسازه‌های MOF@COF به‌عنوان استخراج‌کننده‌های فاز جامد یا جاذب برای تصفیه آلاینده‌های مختلف صنعتی مورد استفاده قرار گرفتند.

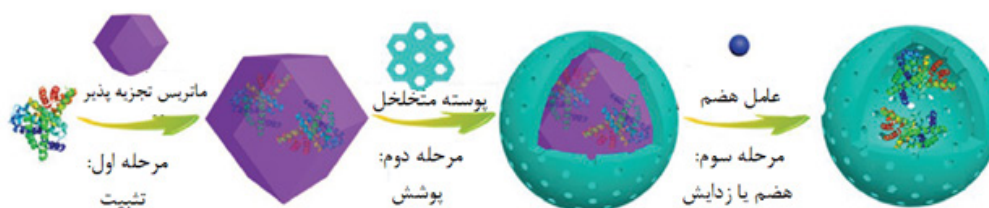
۴ نتیجه‌گیری و آینده‌نگری

MOFها و COFها، به‌عنوان دو ماده متخلخل بلوری نوظهور،

مبتنی Co-MOF@TPN-COF دارای حد تشخیص بسیار پایین (۰/۲۱۷ fg mL⁻¹) بود. همچنین، آپتاسگر پیشنهادی دارای گزینش‌پذیری، تکرارپذیری، پایداری و تجدیدپذیری عالی بود. بنابراین، آپتاسگر مبتنی بر Co-MOF@TPN-COF پیشنهادی پتانسیل زیادی برای کاربرد در زمینه بهداشت مواد غذایی دارد.

۳-۸ کاربردهای زیستی

اخیراً چندسازه‌ی MOF@COF به‌تدریج شروع به استفاده در کاربردهای زیستی کرده‌اند. در سال ۲۰۲۰، چن و همکارانش روشی برای ساخت کپسول‌های COF توخالی برای کپسوله‌سازی آنزیمی با استفاده از MOFs به‌عنوان الگو گزارش کردند (شکل ۱۰) [۲۷]. به‌طور خاص، زیست‌درشت‌مولکول‌ها ابتدا در داخل MOFهای قابل‌هضم از طریق کپسوله‌سازی درجا محصور شدند تا سامانه‌های زیست‌ماکرومولکول MOF@ را تشکیل دهند. این چندسازه می‌تواند بیشتر به‌عنوان الگوی رشد ساختارهای پوسته COF عمل کند. در نهایت، هسته‌های MOF برای آزاد کردن زیست‌درشت‌مولکول‌های گره‌خورده در داخل کپسول توخالی COF هضم شدند. این روش، بیوراکتورهای COF با کارایی بالا را ارائه می‌دهد که می‌تواند آزادی ساختاری آنزیم را حفظ کرده و آنزیم را تثبیت کند. این کار امکانات ساخت میکرو دستگاه‌ها،



شکل ۱۰ تهیه کپسول زیست‌درشت‌مولکول MOF@COF با میکرو محیط مناسب برای آنزیم‌ها [۲۷].

توسعه این چندسازه‌ها وجود دارد. توسعه انواع بیشتری از مواد MOFs برای سنتز چندسازه‌های MOF@COF ضروری است. در حال حاضر، چندسازه‌های MOF@COF گزارش شده عمدتاً با MOFها به‌عنوان هسته یا میزبان تهیه می‌شوند. در حالی کاربرد COFها در بسیاری از ترکیبات هدف به‌دلیل گزینش‌پذیری محدود و آب‌گریزی ذاتی آن‌ها محدود است. بنابراین، توسعه چندسازه‌های COF@MOF برای بهبود عیوب COF لازم است. با توجه به پیچیده‌تر شدن ساختار چندسازه‌های MOF@COF، مطالعات در مورد سازوکارهای عمل بین آن‌ها و گونه‌های هدف بسیار محدود است. بنابراین، شبیه‌سازی‌های محاسباتی و ابزارهای توصیفی پیشرفته را می‌توان برای نشان دادن نقش اجزای جداگانه و سازوکارهای خاص در کاربردهای پیچیده مورد استفاده قرار داد. بدین ترتیب، انواع مختلف چندسازه‌های MOF@COF را می‌توان بهتر هدایت کرد و برای رفع نیازهای واقعی در کاربردهای مختلف طراحی کرد. در نهایت، توسعه و کاربرد این چندسازه‌ها هنوز در مرحله اولیه خود بوده و لازم است که از آن‌ها در کاربردهای تجزیه‌ای بیشتر استفاده شود.

به‌دلیل ویژگی‌های ساختاری و ویژگی‌های غالب، به سرعت توسعه یافتند. با این حال، آن‌ها به‌دلیل برخی از کمبودهای ذاتی خود نمی‌توانند نیازهای خاص حوزه‌های مختلف را به‌صورت جداگانه برآورده کنند. بنابراین، برای بهبود کاربردهای بالقوه اکثر MOFها و COFها، بسیاری از چندسازه‌های مبتنی بر MOF یا COF توسعه پیدا کردند. چندسازه‌های به‌دست‌آمده نه تنها دارای ویژگی‌های ساختاری اجزای اصلی هستند، بلکه اغلب ویژگی‌های جدید غیرمنتظره‌ای را به‌دلیل اثرات هم‌افزایی بین اجزا نشان می‌دهند. در نتیجه به‌طورگسترده‌ای در شیمی تجزیه و سایر زمینه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. تاکنون، بسیاری از چندسازه‌های مبتنی بر COFs و MOFs برای کاربرد کاتالیز، جذب و جداسازی، ذخیره انرژی و غیره ساخته شدند. با این وجود، کاربرد این چندسازه‌ها به‌ویژه در شیمی تجزیه هنوز در مراحل ابتدایی بوده و تحقیقات بیشتری برای بهره‌برداری کامل از پتانسیل آن‌ها مورد نیاز است.

اگرچه ظهور چندسازه‌های MOF@COF به‌طور قابل توجهی باعث توسعه مواد متخلخل شده است، هنوز چالش‌هایی در

مراجع

- Cote A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., O'Keeffe M., Matzger A. J., & Yaghi O. M., Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks, *Science*, 310, 1166-1170, **2005**.
- Lyu H., Ji, Z., Wuttke S., & Yaghi O. M., Digital Reticular Chemistry, *Chem*, 6, 2219-2241, **2020**.
- Ding M., Flaig R. W., Jiang H. L., & Yaghi O. M., Carbon Capture and Conversion Using Metal-organic Frameworks and MOF-based Materials, *Chemical Society Reviews*, 48, 2783-2828, **2019**.
- Cai G., Yan P., Zhang L., Zhou H. C., & Jiang H. L., Metal-organic Framework-based Hierarchically Porous Materials: Synthesis and Applications, *Chemical Reviews*, 121, 12278-12326, **2021**.
- Tian Y., & Zhu G., Porous Aromatic Frameworks (PAFs), *Chemical Reviews*, 120, 8934-8986, **2020**.
- Furukawa H., Cordova K. E., O'Keeffe M., & Yaghi O. M., The Chemistry and Applications of Metal-organic Frameworks, *Science*, 341, 1230444, **2013**.
- Geng K., He T., Liu R., Dalapati S., Tan K. T., Li Z., & Jiang D., Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions, *Chemical Reviews*, 120, 8814-8933, **2020**.
- Dong J., Tan C., Zhang K., Liu Y., Low P. J., Jiang J., & Cui Y., Chiral NH-controlled Supramolecular Metallacycles, *Journal of the American Chemical Society*, 139, 1554-1564, **2017**.
- Yaghi O. M., & Li, H., Hydrothermal Synthesis of a metal-organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *Journal of the American Chemical Society*, 117, 10401-10402, **1995**.
- Chowdhury P., Bikkina C., & Gumma S., Gas Adsorption Properties of the Chromium-based Metal Organic Framework MIL-101, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 6616-6621, **2009**.
- Ding S.Y., & Wang W., Covalent Organic Frameworks (COFs): From Design to Applications, *Chemical Society Reviews*, 42, 548-568, **2013**.
- Kang I. J., Khan N. A., Haque E., & Jung S. H., Chemical and Thermal Stability of Isotypic Metal-organic Frameworks: Effect of Metal Ions, *Chemistry-A European Journal*, 17, 6437-6442, **2011**.
- Cui J., Feng Y., & Jia S., Silica Encapsulated Catalase@ Metal-organic Framework Composite: A Highly Stable and Recyclable Biocatalyst, *Chemical Engineering Journal*, 351, 506-514, **2018**.
- Ding M., & Jiang H. L., Improving Water Stability of metal-organic Frameworks by a General Surface Hydrophobic Polymerization, *CCS Chemistry*, 3, 2740-2748, **2021**.
- Li Y. M., Yuan J., Ren H., Ji C. Y., Tao Y., Wu Y., & Cheng L., Fine-tuning the Micro-environment to Optimize the Catalytic Activity of Enzymes Immobilized in Multivariate Metal-organic Frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 143, 15378-15390, **2021**.
- Ma M., Lu X., Guo Y., Wang L., & Liang X., Combination of Metal-organic Frameworks (MOFs) and Covalent Organic Frameworks (COFs): Recent Advances in Synthesis and Analytical Applications of MOF/COF Composites, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116741, **2022**.
- Peng Y., Zhao M., Chen B., Zhang Z., Huang Y., Dai F., & Zhang H., Hybridization of MOFs and COFs: A New Strategy for Construction of MOF@ COF Core-shell Hybrid Materials, *Advanced Materials*, 30, 1705454, **2018**.
- Feng L., Wang K. Y., Lv X. L., Yan T. H., Li J. R., & Zhou H. C., Modular Total Synthesis in Reticular Chemistry, *Journal of the American Chemical Society*, 142, 3069-3076, **2020**.
- Li F., Wang D., Xing Q.J., Zhou G., Liu S.S., Li Y., & Zou J. P., Design and Syntheses of MOF/COF Hybrid Materials Via Postsynthetic Covalent Modification: An Efficient Strategy to Boost the Visible-light-driven Photocatalytic Performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 621-628, **2019**.
- He S., Rong Q., Niu H., & Cai Y. Platform for Molecular-material Dual Regulation: A Direct Z-scheme MOF/COF Heterojunction with Enhanced Visible-light Photocatalytic Activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 247, 49-56, **2019**.
- Zhang F. M., Sheng J. L., Yang Z. D., Sun X. J., Tang H. L., Lu M., & Lan Y. Q., Rational Design of MOF/COF Hybrid Materials for Photocatalytic H₂ Evolution in the Presence of Sacrificial Electron Donors, *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 12106-12110, **2018**.
- Sun D., & Kim D. P., Hydrophobic MOFs@ Metal Nanoparticles@ COFs for Interfacially Confined Photocatalysis with High Efficiency, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 20589-20595, **2020**.
- Sun W., Tang X., Yang Q., Xu Y., Wu F., Guo S., & Wang Y. Coordination-induced Interlinked Covalent-and Metal-organic-framework Hybrids for Enhanced Lithium Storage, *Advanced Materials*, 31, 1903176, **2019**.

24. Firoozi M., Rafiee Z., & Dashtian, K. New MOF/COF Hybrid as a Robust Adsorbent for Simultaneous Removal of Auramine O and Rhodamine B Dyes, *ACS Omega*, 5, 9420-9428, **2020**.
25. Das S., Ben T., Qiu S., & Valtchev V., Two-dimensional COF–three-dimensional MOF Dual-layer Membranes with Unprecedentedly High H₂/CO₂ Selectivity and Ultrahigh Gas Permeabilities, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 52899-52907, **2020**.
26. Liu X., Hu M., Wang M., Song Y., Zhou N., He L., & Zhang Z., Novel Nanoarchitecture of Co-MOF-on-TPN-COF Hybrid: Ultralowly Sensitive Bioplatfrom of Electrochemical Aptasensor Toward Ampicillin, *Biosensors and Bioelectronics*, 123, 59-68, **2019**.
27. Li M., Qiao S., Zheng Y., Andaloussi Y. H., Li, X., Zhang Z., & Chen Y., Fabricating Covalent Organic Framework Capsules with Commodious Microenvironment for Enzymes, *Journal of the American Chemical Society*, 142, 6675-6681, **2020**.