

A Brief Review on Covalent Organic Frameworks (COFs): From Synthesis to Industrial Application

Bahram Hosseini Monjezi^{1*}, Mohamad Dinari, and Esmaeil Akbarinezhad

1. Electrochemistry and Inhibitor Research Group, Industrial Protection Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), P.O. Box 14665-137, Tehran, Iran

2. Department of Chemistry, Isfahan University of Technology (IUT), P.O. Box 84156-83111, Isfahan, Iran

3. Coating Research Group, Industrial Protection Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), P.O. Box 14665-137, Tehran, Iran

Received: 4 May 2019, accepted: 24 August 2019

Abstract

Covalent Organic Frameworks (COFs) are porous crystalline polymers put together by linking light elements such as Carbon, Boron, Oxygen and Silicon through strong covalent bonds that are positioned in 2D or 3D topology. Porous organic materials, exhibit unique features and therefore, they can potentially be used in diverse applications such as catalyst, molecular sensing, drug delivery, and gas storage. Metallic organic frameworks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs) attracted the attention of researchers because of their characteristic properties such as high free surface area, low density, high thermal and chemical stability, and uniformity and high porosity. So far, thousands of new polymer frameworks have been synthesized after discovering the first structure. In this paper, the latest developments in design, synthesis and various applications of covalent organic frameworks such as gas storage, catalyst, adsorption, enrichment and purification of small molecules, optoelectricity, molecular sensing, targeted drug delivery, conductive membranes, novel coatings, and energy storage are discussed.

Key Words

covalent organic framework,
porous polymer material,
gas storage,
drug delivery,
conductive membrane

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hosseinimonjezib@ripi.ir

مروری کوتاه بر چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs): از سنتز تا کاربردهای صنعتی

بهرام حسینی منجری^{۱*}، محمد دیناری^۲، اسمعیل اکبری نژاد^۳
۱- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده حفاظت صنعتی، گروه پژوهشی الکتروشیمی و بازراند،
صندوق پستی ۱۳۷-۱۴۶۶۵

۲- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱
۳- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده حفاظت صنعتی، گروه پژوهشی پوشش،
صندوق پستی ۱۳۷-۱۴۶۶۵

دریافت: ۱۳۹۸/۲/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۲

چارچوب‌های آلی کووالانسی دسته منحصر به فردی از پلیمرهای بلوری متخلخل هستند که صرفاً با پیوندهای کووالانسی برگشت‌ناپذیر عناصر سبک (مانند کربن، بور، اکسیژن، سیلیکون، نیتروژن و سایر) با واحدهای ساختاری آلی تشکیل شده‌اند. این پلیمرهای آلی متخلخل ویژگی‌های منحصر به فردی را نشان می‌دهند. بدین سبب قابلیت استفاده در کاربردهای مختلف صنعتی را دارند. ساختارهای آلی فلزی و آلی به دلیل ویژگی‌های شاخصی مانند سطح آزاد بسیار زیاد، چگالی کم، پایداری گرمایی و شیمیایی زیاد، حفره‌های هم‌اندازه و یکنواخت و تخلخل زیاد نظر پژوهشگران را به خود جلب کردند. تا کنون با انجام پژوهش‌های گسترده هزاران چارچوب جدید پلیمری پس از کشف اولین چارچوب، سنتز شده‌اند. در این مقاله، آخرین پیشرفت‌ها و دستاوردهای طراحی، سنتز و کاربردهای مختلف چارچوب‌های آلی کووالانسی مانند ذخیره‌سازی گازها، کاتالیزگر، جذب، غنی‌سازی و خالص‌سازی مولکول‌های کوچک، کاربردهای نورالکترونیکی، تشخیص مولکولی، دارورسانی هدفمند، غشاهای رسانا، پوشش‌های نوین و ذخیره‌سازی انرژی، بررسی می‌شود.

بسیار ش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال نهم، شماره ۴
صفحه ۳۰-۴۴، ۱۳۹۸
ISSN: 2252-0449

چکیده



بهرام حسینی منجری



محمد دیناری



اسمعیل اکبری نژاد

واژگان کلیدی

چارچوب‌های آلی کووالانسی،
مواد متخلخل پلیمری،
ذخیره‌سازی گاز،
دارورسانی،
غشای رسانا

مقدمه

پلیمرهای متخلخل دسته‌ای از پلیمرها هستند که به دلیل داشتن خواص مشترک مواد متخلخل و پلیمرها مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند. این پلیمرها را می‌توان با روش‌های مختلف برای کاربردهای صنعتی مشخص، با سطح ویژه زیاد و اندازه حفره‌های طراحی‌شده، سنتز کرد. چند مشخصه مهم ساختاری پلیمرهای متخلخل هندسه، اندازه و سطح منافذ و ساختار چارچوب پلیمری شامل ترکیب، توپولوژی و عملکرد آن‌ها هستند. در این میان، چارچوب‌های آلای کوهالانسی دسته منحصر به فردی از پلیمرهای بلوری متخلخل هستند که صرفاً با پیوندهای کوهالانسی برگشت‌ناپذیر عناصر سبکی چون کربن، بور، اکسیژن، سیلیکون، نیتروژن و سایر با واحدهای ساختاری آلای تشکیل شده‌اند. این پلیمرها ساختارهای دوبعدی و سه‌بعدی با اندازه حفره‌هایی حدود ۷ Å تا ۲۷ Å را ایجاد می‌کنند.

از آنجا که چارچوب‌های آلای فلزی (MOF) دارای ساختار فلزی با اتصال‌دهنده‌های آلای هم‌آرا (coordinated) هستند، پایداری خوبی در محیط‌های اسیدی ندارند و آبکافت می‌شوند. این فرایند در سایر پلیمرهای آلای متخلخل مشاهده نمی‌شود، چرا که همه اتم‌های آن‌ها با پیوند کوهالانسی قوی کنار هم قرار گرفته‌اند. در این ساختارها پیوندهای کوهالانسی بین اتم‌های سبک از قبیل C-N، C-O، C-C و B-O وجود دارند. خواصی همچون پایداری گرمایی، چگالی کم و اندازه حفره‌های قابل تنظیم باعث می‌شود تا در میان ساختارهای متخلخل آلای، چارچوب‌های آلای کوهالانسی عملکرد بسیار خوبی را در کاربردهای مختلف نشان دهند. از جمله این کاربردها می‌توان ذخیره‌سازی و جداسازی گازها، کاتالیزگر، جذب، غنی‌سازی و خالص‌سازی مولکول‌های کوچک، کاربردهای نورالکترونیکی، تشخیص مولکولی، دارورسانی هدفمند، غشاهای رسانا و ذخیره‌سازی انرژی را نام برد. به‌طور معمول، این ساختارها پایداری گرمایی بیش از ۳۰۰ °C داشته و با بسیاری از

حلال‌ها نیز سازگاری دارند. این موضوع باعث می‌شود که نسبت به چارچوب‌های آلای فلزی پایداری بیشتری داشته باشند [۱]. چارچوب‌های آلای کوهالانسی سنتز شده به شکل شبکه‌های بلوری دوبعدی و سه‌بعدی وجود دارند که در شکل ۱ دیده می‌شوند.

سنتز چارچوب‌های آلای کوهالانسی

برای سنتز این نوع از پلیمرهای متخلخل بر اساس نوع سنتز از واحدهای ساختاری آلای متفاوت استفاده می‌شود. بعضی از این واحدهای ساختاری که به‌طور معمول برای سنتز چارچوب‌های آلای کوهالانسی استفاده می‌شوند، در شکل ۲ آمده است [۲].

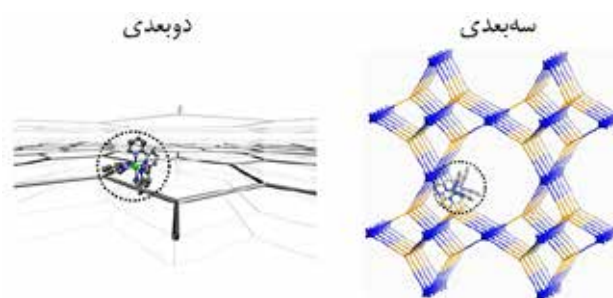
به‌طور کلی، انواع مختلفی از چارچوب‌های آلای کوهالانسی وجود دارند. برای مثال، یکی از آن‌ها COF-LZU1 (Lanzhou University-1) است که ساختار آلای کوهالانسی پایه ایمنی دوبعدی با اندازه حفره کمتر از ۲ nm و کانال‌های شش‌گوش دارد. نوع دیگری از این چارچوب‌های جدید COF-TpPa-1 است که پایداری شیمیایی بسیار خوبی دارد و از واکنش ۵،۳،۱-تری‌فورمیل‌فلوروگلوکوسینول (Tp) و پارافینیل‌دی‌آمین (Pa) ساخته شده است. اندازه حفره‌های این ترکیب تقریباً ۱۶ nm است که با استفاده از گروه‌های عاملی می‌توان این اندازه‌ها را کاهش داد. افزون بر این، DAAQ-TFPCOF ساختار آلای کوهالانسی و فعال الکتروشیمیایی است که به شکل حلقه شش‌ضلعی از واکنش ۶،۲-دی‌آمینوآنتراکینون (DAAQ) و ۵،۳،۱-تری‌فورمیل‌فلوروگلوکوسینول ساخته شده است. در ادامه برخی از روش‌های سنتز چارچوب‌های آلای کوهالانسی متخلخل بیان شده است.

سنتز باز شیف از راه گروه‌های آمین و آلدئید

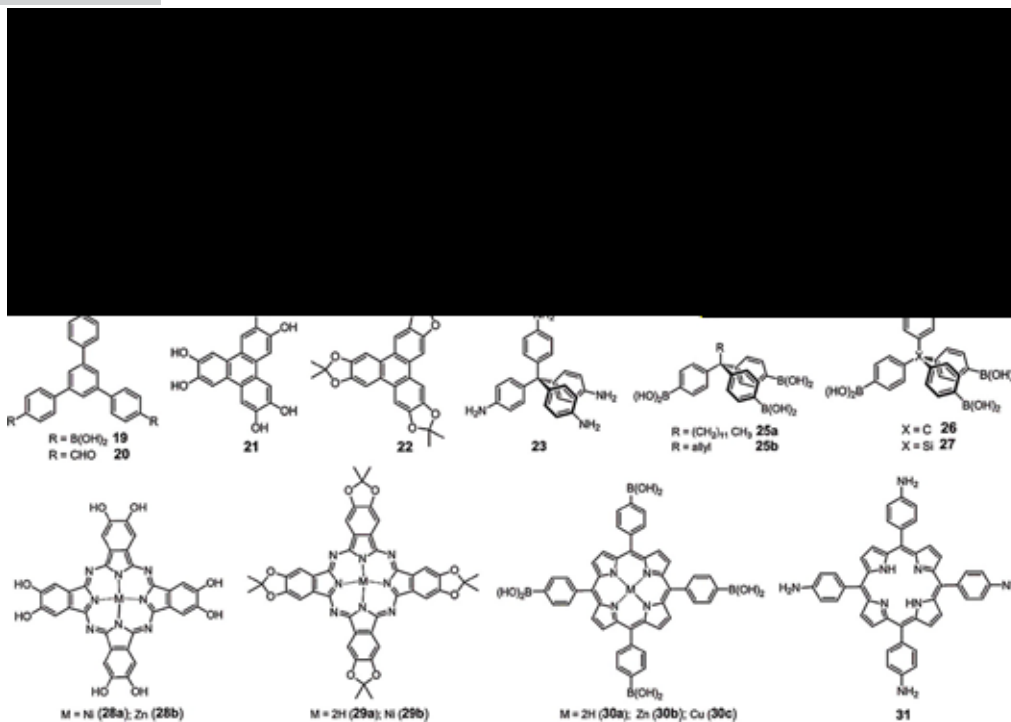
این واکنش پلیمر شدن از نوع تراکمی است. با استفاده از آمین نوع اول و آلدئید یک گروه عاملی ایمنی -C=N- ایجاد می‌شود. شکل ۳ واکنش بین فنیل‌دی‌آمین و ۵،۳،۱-تریس (۴-فورمیل‌فنیل) تری‌آزین را در مجاورت محلول آبی استیک اسید به‌عنوان کاتالیزگر نشان می‌دهد [۳].

واکنش‌های فریدل-کرافتس

سنتز پلیمر متخلخل آلای با واکنش فریدل-کرافتس انجام می‌شود. به‌عنوان مثال، در این واکنش از سیانوریک کلرید و تری‌فنیل‌آمین در مجاورت کاتالیزگر فریک کلرید (FeCl₃) پلیمری با مساحت سطح ۷۴۲ m²/g حاصل شد که واکنش آن در شکل ۴ آمده است [۴].



شکل ۱- دو نمونه از چارچوب‌های آلای کوهالانسی دوبعدی و سه‌بعدی [۱].



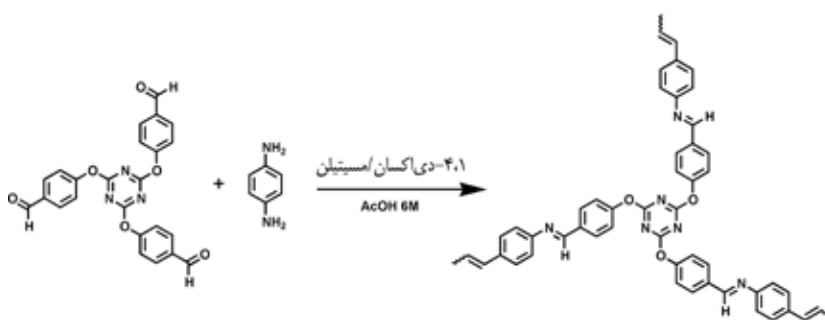
شکل ۲- واحدهای ساختاری استفاده شده در سنتز چارچوب‌های آلی کووالانسی [۲].

واکنش جانشینی هسته‌دوستی

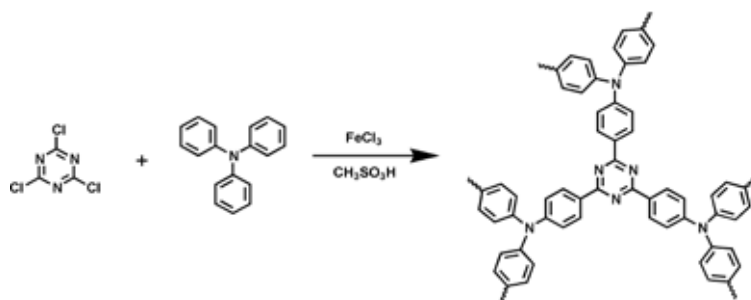
در این واکنش، گروه هسته‌دوست که دارای بار منفی است با گروه ترک‌کننده جایگزین می‌شود که بار مثبت یا مثبت جزئی دارد. سنتز یک پلی‌آمید متخلخل از واکنش ۱،۳،۵-بنزن‌تری‌کربنیل‌تری‌کلرید

واکنش جفت‌شدن یاماموتو

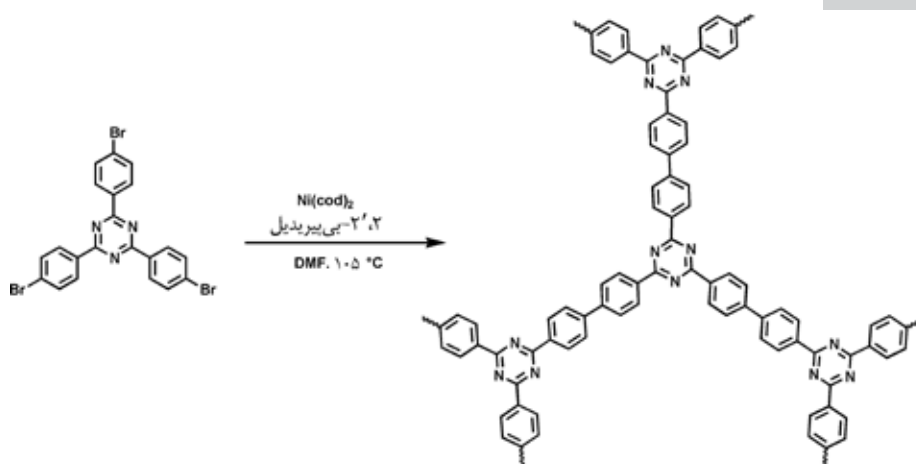
این واکنش با کاتالیزگر نیکل انجام می‌گیرد. مونومر دارای هالوژن است که با کاتالیزگر به‌طور خودگردایشی واکنش داده و به هم متصل می‌شوند (شکل ۵) [۵].



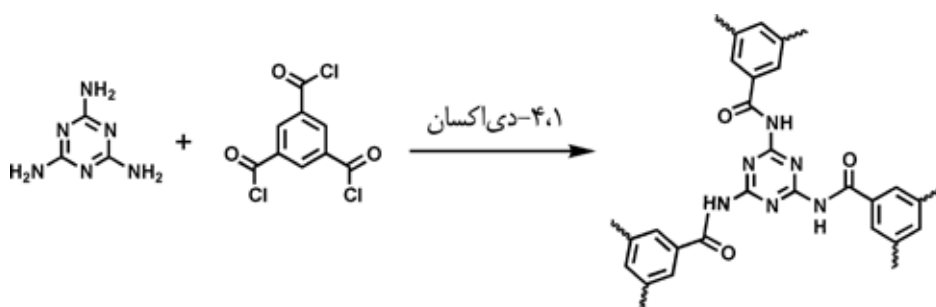
شکل ۳- سنتز باز شیف پلیمر آلی متخلخل از فینیل‌دی‌آمین و ۱،۳،۵-تریس(۴- فورمیل‌فنیل) تری‌آزین [۳].



شکل ۴- سنتز پلیمر متخلخل آلی از سیانوریک کلرید و تری‌فنیل‌آمین با روش فریدل-کرافتس [۴].



شکل ۵- سنتز پلیمر مزدوج متخلخل از راه خودگردایش [۵].



شکل ۶- سنتز پلی آمید متخلخل از واکنش ملامین با ۵،۳،۱-بنزنتری کربنیل تری کلرید [۶].

جفت شدن سونوگاشیرا

در این روش، سنتز پیوند کربن-کربن به کمک کاتالیزگر پالادیم بین یک آلکین انتهایی و آریل یا وینیل هالید ایجاد می‌شود (شکل ۸) [۸].

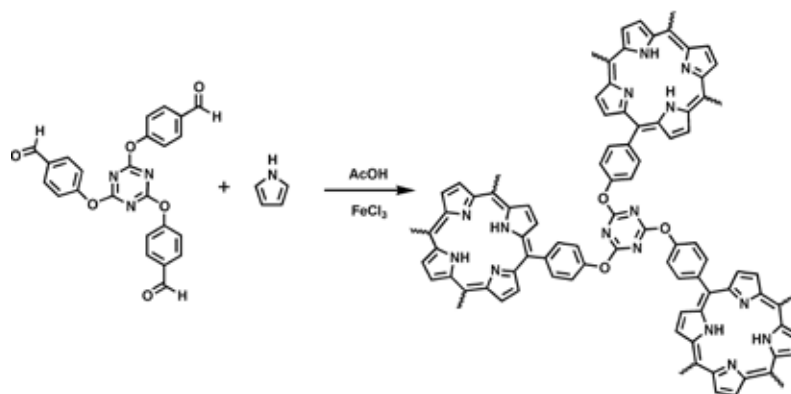
پلیمر شدن رادیکالی

از رایج‌ترین واکنش‌ها برای تهیه پلیمرها، پلیمر شدن رادیکالی است. از این روش برای تهیه پلیمرها از مونومرهای وینیلی دارای

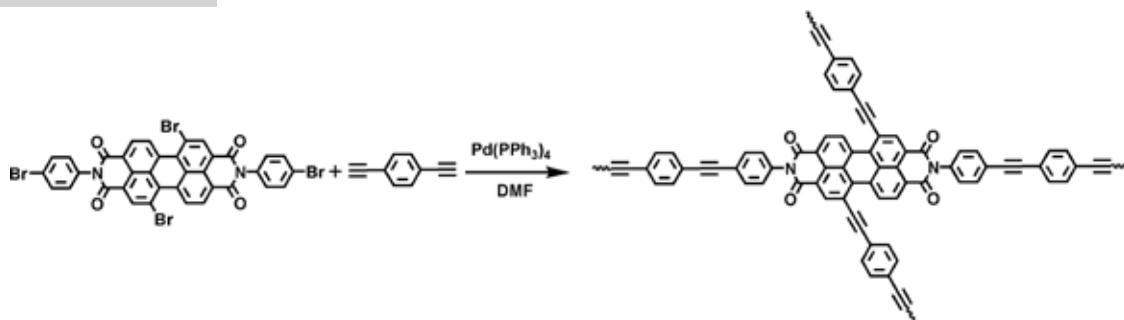
با ملامین به عنوان مثال در شکل ۶ نشان داده شده است [۶].

واکنش جانشینی الکترون دوست

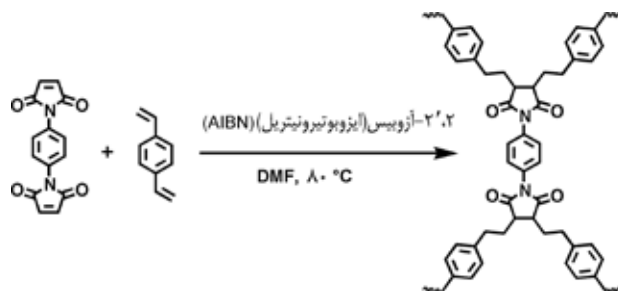
نوعی واکنش آلی است که در آن یکی از اتم‌های متصل به حلقه آروماتیک (معمولاً هیدروژن) جای خود را با یک الکترون دوست عوض می‌کند. شکل ۷ واکنش یک تری‌آزین حاوی گروه آلدهید با پیرول را نشان می‌دهد. نتیجه این واکنش پلیمر آلی متخلخل حاوی پورفیرین است [۷].



شکل ۷- سنتز پلیمر متخلخل بر پایه پورفیرین ۵،۳،۱-تریس(۴-فورمیل فنیل) تری‌آزین با پیرول [۷].



شکل ۸- سنتز پلیمر متخلخل به روش جفت‌شدن سونوگاشیرا [۸].



شکل ۹- سنتز پلیمر آلی متخلخل با پیوند عرضی به روش پلیمر شدن رادیکالی [۹].

از واکنش تراکمی تتراآمین و تتراکربوکسی دی‌انیدرید یک پلیمر آلی متخلخل بنزایمیدازولی سنتز می‌شود. در شکل ۱۲ واکنش دی (فنیل-۵،۳-دی‌کربوکسیلیک اسید)-بنزن تتراکربوکسیلیک اسید دی‌آمید با ۵،۴،۲،۱-بنزن تتراآمین در مجاورت پلی‌فسفریک اسید به سنتز یک پلیمر آلی متخلخل با پایداری گرمایی زیاد منجر شده است [۱۲].

پیوند دوگانه کربن-کربن، استفاده می‌شود (شکل ۹) [۹].

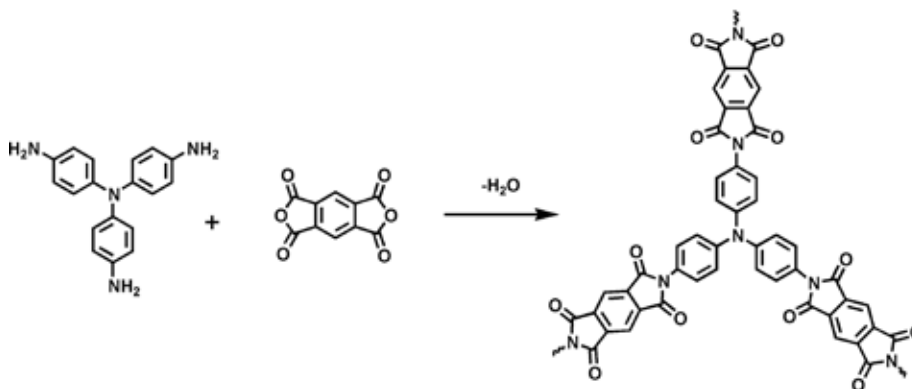
سایر روش‌ها

پلی‌ایمیدها به مراتب پایداری گرمایی مطلوب‌تری نسبت به سایر پلیمرها نشان می‌دهند که از واکنش آبگیری بین آمین و انیدریدها حاصل می‌شوند [۱۰]. شکل ۱۰ سنتز پلیمر آلی متخلخلی را بر پایه پلی‌ایمید نشان می‌دهد.

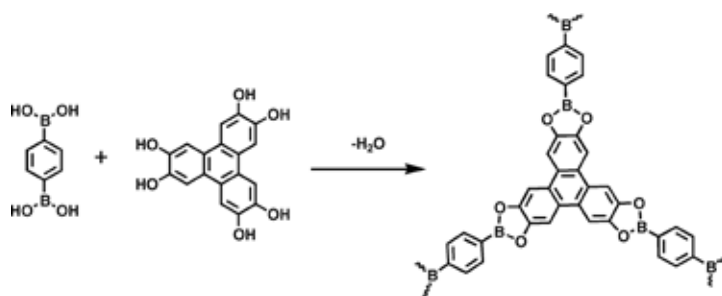
روش سنتز پلیمرهای آلی متخلخل با آبگیری بین ترکیبات با گروه عاملی بورونیک اسید و کتکول‌ها انجام می‌گیرد. برای مثال، از واکنش ۴،۱-هگزاهیدروکسی تری‌فنیلن و فنیلن دی‌بورونیک اسید پلیمر آلی متخلخل سنتز شده است (شکل ۱۱) [۱۱].

کاربردهای چارچوب‌های آلی کووالانسی

در بحث جداسازی و ذخیره‌سازی گازهای مرتبط با محیط زیست



شکل ۱۰- سنتز پلیمر آلی متخلخل بر پایه پلی‌ایمید از واکنش پیروملیتیک دی‌انیدرید با تریس (۴-آمینوفنیل) آمین [۱۰].



شکل ۱۱- سنتز پلیمر آلنی متخلخل از واکنش دی‌بورونیک اسید و هگزاهیدروکسی تری‌فنیلن [۱۱].

کووالانسی در جذب برخی از گازها انجام داده‌اند. نتایج این مطالعات نشان می‌دهد، چارچوب‌های آلنی کووالانسی از لحاظ ظرفیت ذخیره‌سازی گاز، در میان مواد متخلخل کارآمد قرار گرفته‌اند.

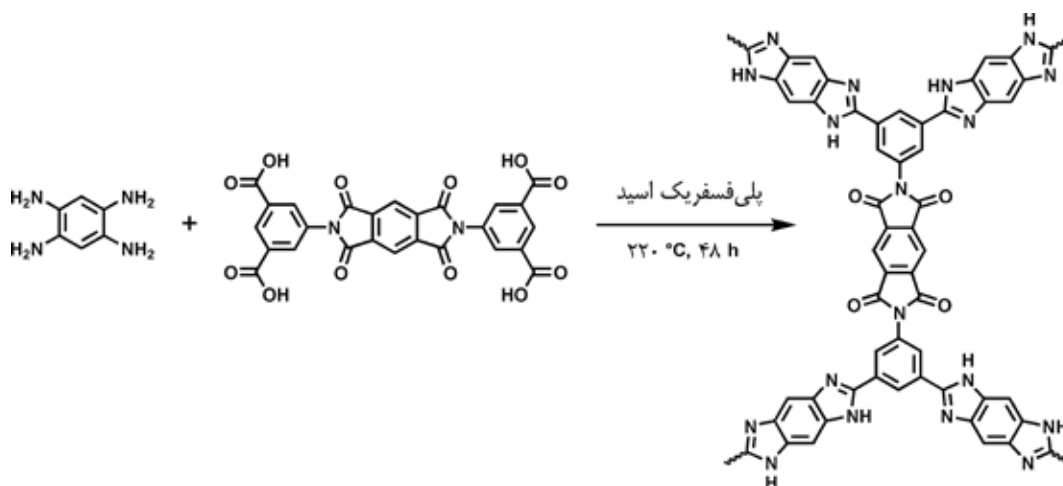
ذخیره‌سازی هیدروژن

هیدروژن کاربردهای بسیار گسترده‌ای دارد که از این میان می‌توان به هیدروژن‌دارکردن چربی‌ها و روغن‌ها و تولید متانول، استفاده در سوخت‌های موشک و کاهش سنگ معدن فلزی، استفاده در صنعت حمل و نقل و غیره اشاره کرد. بحران انرژی در جهان به مشکل عمده‌ای برای کشورها تبدیل شده و از جهتی هم نیاز به کاهش آلودگی هوا و افزایش تقاضا برای انرژی به جست‌وجو برای منابع انرژی جدید و پاک منجر شده است. از این رو، در آینده انتظار می‌رود تا سامانه‌های انرژی هیدروژن به‌عنوان سوخت پاک، جایگزین سوخت‌های فسیلی موجود شوند. همچنین، موضوع کاهش آلاینده‌های زیست‌محیطی و نشت گازهای گلخانه‌ای از موضوعات بسیار مهم در سطح جهان است که می‌توان با استفاده

تمرکز اصلی پژوهشگران بر مواد متخلخل است. تقریباً تمام مطالعات اولیه درباره چارچوب‌های آلنی کووالانسی بر جداسازی، ذخیره‌سازی یا تفکیک گازهایی مانند کربن دی‌اکسید، متان و هیدروژن متمرکز است. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد چارچوب‌های آلنی کووالانسی باعث شده است که افزون بر ذخیره‌سازی و جداسازی گازها، گزینه بسیار مناسبی برای کاتالیزورها، غنی‌سازی و خالص‌سازی مولکول‌های کوچک، کاربردهای نورالکترونیکی، تشخیص مولکولی، دارورسانی هدفمند، غشاهای رسانا و ذخیره‌سازی انرژی باشند.

ذخیره‌سازی گاز

ظرفیت جذب گاز چارچوب‌های آلنی کووالانسی بیشتر به ساختارها و توپولوژی چارچوب آن‌ها بستگی دارد. بنابراین، چارچوب‌های آلنی کووالانسی سه‌بعدی معمولاً از نوع دوبعدی در این زمینه کارآمدتر هستند. زیرا، آن‌ها دارای سطح آزاد بیشتر و همچنین حجم حفره بزرگ‌تر هستند. به‌علت چگالی کم این ساختارها، پژوهشگران مطالعات زیادی درباره ظرفیت کاربردهای چارچوب‌های آلنی



شکل ۱۲- سنتز پلیمر آلنی متخلخل بنزایمیدازولی [۱۲].

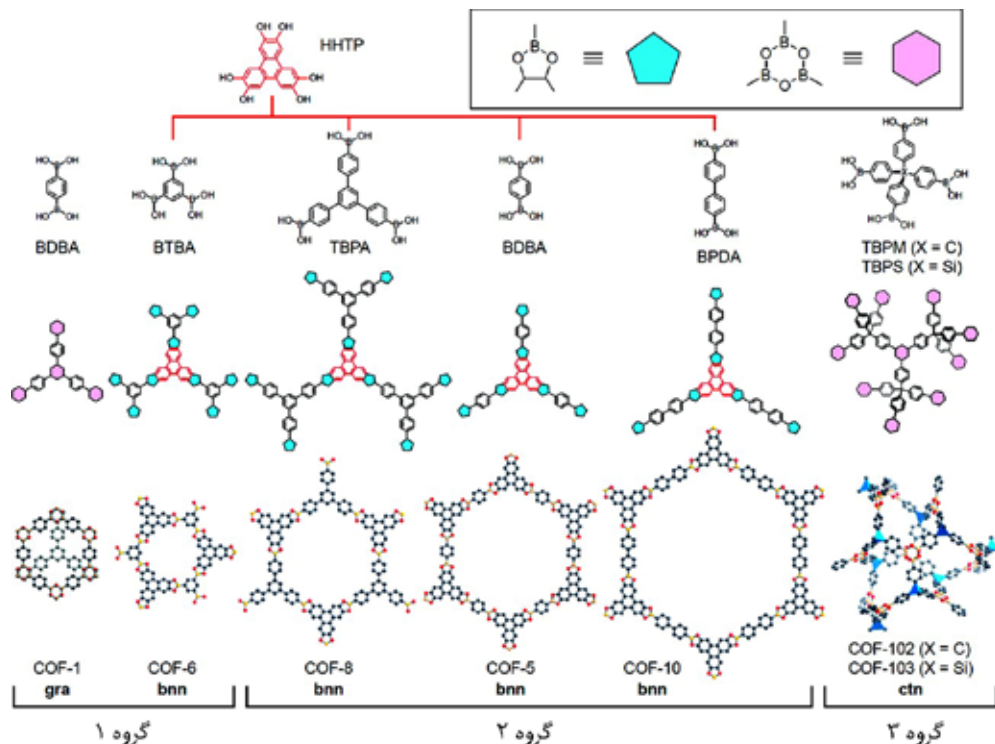
جدول ۱- خلاصه‌ای از ظرفیت‌های جذب چند چارچوب آلی کووالانسی نسبت به گازهای مختلف [۱۳].

مواد	اجزا	اندازه منفذ (Å)	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	d_{bulk} (g/cm ³)	جذب H ₂ (mg/g)	جذب CH ₄ (mg/g)	جذب CO ₂ (mg/g)
COF-1	C ₃ H ₂ BO	۹	۷۵۰	۰/۳۰	۰/۹۸	۱۴/۸	۴۰	۲۳۰
COF-5	C ₉ H ₄ BO ₂	۲۷	۱۶۷۰	۱/۰۷	۰/۵۸	۳۵/۸	۸۹	۸۷۰
COF-6	C ₈ H ₃ BO ₂	۹	۷۵۰	۰/۳۲	۱/۱	۲۲/۶	۶۵	۳۱۰
COF-8	C ₁₄ H ₇ BO ₂	۱۶	۱۳۵۰	۰/۶۹	۰/۷۱	۳۵/۰	۸۷	۶۳۰
COF-10	C ₁₂ H ₆ BO ₂	۳۲	۱۷۶۰	۱/۴۴	۰/۴۸	۳۹/۲	۸۰	۱۰۱۰
COF-102	C ₂₅ H ₂₄ B ₄ O ₈	۱۲	۳۶۲۰	۱/۵۵	۰/۴۳	۷۲/۴	۱۸۷	۱۲۰۰
COF-103	C ₂₄ H ₂₄ B ₄ O ₈ Si	۱۲	۳۵۳۰	۱/۵۴	۰/۴۳	۷۰/۵	۱۷۵	۱۱۹۰

هیدروژن، متان و کربن دی‌اکسید دارند. این ساختارهای جدید می‌توانند باعث ایجاد تحول بزرگی در ذخیره‌سازی گازها شوند. دسته‌ای از چارچوب‌های آلی کووالانسی که به منظور جذب و ذخیره‌سازی گاز هیدروژن استفاده می‌شوند، به همراه مشخصات و روش ساخت آن‌ها در جدول ۱ و شکل ۱۳ آورده شده‌اند [۱۳].

مطالعات نشان داده است، چارچوب‌های آلی کووالانسی با سطح ویژه بیشتر معمولاً در دما و فشار یکسان ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن بیشتری دارند. COF-18 (با سطح ویژه ۱۲۶۳ m²g⁻¹) بیشترین مقدار جذب هیدروژن (۱/۵۵ wt% در ۱ bar و ۷۷ K) را در

از سوخت هیدروژنی به این مهم دست یافت. پس از فرایند تولید هیدروژن، ذخیره‌سازی آن از چالش‌های کلیدی در گسترش اقتصاد هیدروژن است. در حال حاضر دانشمندان علم مواد، افزون بر نانولوله‌های کربنی دوپه‌شده با فلزات واسطه، نانولوله‌های تک‌دیواره پوشش‌یافته با تیتانیم، ساختارهای آلی فلزی (MOFs) و چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs)، پیوسته به دنبال مواد متخلخل ارزان‌قیمت با چگالی کم برای ذخیره هیدروژن بوده‌اند. در سال ۲۰۰۹، Yaghi و همکاران نشان دادند، چارچوب‌های آلی کووالانسی ظرفیت بسیار خوبی در جذب گازهای مختلف از قبیل



شکل ۱۳- واکنش‌های تراکمی بوریک اسید و HHTP برای ساخت چارچوب‌های آلی کووالانسی [۱۳].

3D COF- 253 mgg^{-1} در 290 K و 35 bar است. در حالی که 3D COF- 102 با سطح ویژه $3620 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ جذب متانی معادل 187 mgg^{-1} در 289 K و 35 bar دارد. 2D COF-5 با سطح ویژه $1670 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ مقدار جذب متان کمتر، معادل 89 mgg^{-1} در 298 K و 35 bar را نشان می‌دهد. در جدول ۱ مقدار جذب متان در دمای 298 K و فشار 35 bar برای برخی چارچوب‌های آلنی کووالانسی سنتز شده توسط Yaghi و همکاران درج شده است [۱۶].

ذخیره‌سازی کربن دی‌اکسید

در جهان امروز دست‌یابی به سوخت پاک به منظور کنترل آلودگی‌های زیست‌محیطی و همچنین ایجاد شرایطی برای استفاده بهینه از آلاینده‌های محیطی از دغدغه‌های اصلی پژوهشگران است. از آنجا که در حال حاضر استفاده از منابع تجدیدناپذیر مانند سوخت‌های فسیلی به دلیل افزایش جمعیت و فعالیت‌های صنعتی بشر پس از انقلاب صنعتی، در حال گسترش است و روز به روز بر مقدار کربن دی‌اکسید ناشی از سوختن نفت و گاز در حوزه‌های مختلف صنعت افزوده می‌شود، شناخت روش‌های گوناگون جذب و ذخیره‌سازی این گاز گلخانه‌ای در راستای حذف و استفاده بهینه از آن حائز اهمیت است. جذب کربن دی‌اکسید نشری در اتمسفر، مهم‌ترین روش برای کاهش آن در هواست. از این رو، استفاده از چارچوب‌های آلنی کووالانسی به عنوان جاذب برای به دام انداختن کربن دی‌اکسید، به دلیل سطح ویژه و پایداری بیشتر، توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

جذب کربن دی‌اکسید درون مواد متخلخل فن مؤثر و کارآمدی برای جداسازی و به دام انداختن کربن دی‌اکسید است. مقدار جذب این گاز به وسیله چارچوب‌های آلنی کووالانسی به طور مستقیم به مجموع حجم حفره‌ها بستگی دارد. بنابراین، COF-102 ($V_{\text{pore}} = 1/54 \text{ cm}^3/\text{g}$) و COF-103 ($V_{\text{pore}} = 1/55 \text{ cm}^3/\text{g}$) دارای جذب کربن دی‌اکسید بیشتری در فشار کم نسبت به COF-105 ($V_{\text{pore}} = 1/07 \text{ cm}^3/\text{g}$) و COF-103 ($V_{\text{pore}} = 0/69 \text{ cm}^3/\text{g}$) هستند. اما در فشار زیاد COF-105 و COF-108 به دلیل حجم حفره بزرگ‌تر، ظرفیت ذخیره‌سازی کربن دی‌اکسید بیشتری را نشان می‌دهند [۱۷].

اگرچه گفته شده است، چارچوب‌های آلنی کووالانسی که از راه تشکیل پیوند کربن-نیتروژن ساخته شده‌اند، پایداری شیمیایی بیشتری دارند، اما آن‌ها به طور معمول دارای سطح ویژه متوسط و حفره‌های میان‌تخلخلی هستند که استفاده از این چارچوب‌ها را به عنوان جاذب‌های گاز محدود می‌کند. سنتز چارچوب‌های آلنی

مقایسه با چارچوب کووالانسی آلنی دوبعدی مشابه، نشان می‌دهد. همچنین به طور کلی، چارچوب‌های آلنی کووالانسی سه‌بعدی ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن زیادی در مقایسه با چارچوب‌های آلنی کووالانسی دوبعدی دارند و این مسئله به دلیل سطح ویژه زیاد و چگالی کم آن‌هاست [۱۴].

ذخیره‌سازی متان

متان ساده‌ترین هیدروکربن اشباع شده به شمار می‌رود که در طبیعت از تجزیه و پوسیدن مواد آلنی، به ویژه فساد گیاهان در مرداب‌ها حاصل می‌شود. بدین دلیل به آن گاز مرداب نیز گفته می‌شود. متان جزء اصلی و مهم گاز طبیعی است که فراوان، ارزان و منبع انرژی پاک (به علت نسبت کربن به اکسیژن زیاد) به حساب می‌آید. در نهایت، مقدار انتشار کربن دی‌اکسید کمی در محیط زیست دارد. امروزه جذب گاز متان با استفاده از جاذب‌های متنوعی مانند کربن فعال، زئولیت‌ها و نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره و چنددیواره انجام می‌گیرد. اخیراً چارچوب‌های آلنی کووالانسی به خاطر خواص منحصر به فرد آن‌ها بسیار مورد توجه و مطالعه قرار گرفته‌اند. پژوهشگران برای ذخیره‌سازی گاز طبیعی به عنوان منبع انرژی پاک به دنبال توسعه روش پایدار و کارآمدی هستند که بتوانند در آن متان را، که جزء اصلی گاز طبیعی است، در فضای محدودی به دام بیندازند. از این رو، مواد متخلخل به عنوان منبع ذخیره، نقش مفیدی را در این زمینه می‌توانند ایفا کنند. در این میان، چارچوب‌های آلنی کووالانسی با دارا بودن سطح ویژه زیاد و خواص شیمیایی و فیزیکی منحصر به فرد به عنوان راهکار کاملاً جدیدی برای ذخیره متان مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۱۵].

برخی از خواص جاذب مانند سطح ویژه، گرمای جذب و ظرفیت گرمایی برای ایمنی و کارآمدی مخازن نگهداری و ذخیره‌سازی گاز طبیعی در وسایل نقلیه بسیار مهم است. از آنجا که چارچوب‌های آلنی کووالانسی از قطعه‌های ساختاری کاملاً آلنی تشکیل شده‌اند، ممکن است بعضی چالش‌های فنی مانند ظرفیت جذب ضعیف و ظرفیت گرمایی ناکارآمد را برطرف کند. مطالعات نشان داده‌اند، شکل‌های اصلاح شده چارچوب‌های آلنی کووالانسی دارای ظرفیت زیاد با هدف ذخیره گاز متان در ایالات متحده آمریکا (180 cm^3) در STP و 35 bar) هستند. جذب متان به وسیله چارچوب‌های آلنی کووالانسی از همان الگوی جذب هیدروژن پیروی می‌کند. بنابراین، چارچوب‌های آلنی کووالانسی سه‌بعدی ظرفیت جذب متان بیشتری از چارچوب‌های آلنی کووالانسی دوبعدی دارند. به طور مثال، 3D COF-PCN-14 با سطح ویژه $1750 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ دارای جذب متان

طراحی شده با گروه‌های عاملی بر دیواره‌های آن‌ها، می‌توانند با مولکول‌های گاز برهم‌کنش داشته باشند. چارچوب‌های آلی کووالانسی با پیوندهای بور-استر دارای مواضع اسید لوئیس بور با چگالی زیاد هستند که می‌توانند به‌شدت با بازهای لوئیس برهم‌کنش ایجاد کنند. این ویژگی باعث شده است که آن‌ها به مواد ایده‌آلی برای کاربردهای ذخیره‌سازی و جذب در محیط‌های خورنده مانند آمونیاک تبدیل شوند.

ساختار آلی کووالانسی COF-10 بیشترین مقدار جذب آمونیاک را به مقدار 15 mol kg^{-1} در 298 K و فشار 1 bar در مقایسه با سایر مواد متخلخل مانند 13X Zeolite ، امبرلیت و سیلیکای میان‌تخلخلی نشان داد. گزارش‌ها همچنین نشان می‌دهد، آمونیاک جذب شده را می‌توان از حفره‌های COF-10 از راه گرمادهی در دمای 200°C در خلأ حذف کرد. این چارچوب‌های آلی کووالانسی را می‌توان چند بار بدون تغییر در ظرفیت جذب آن بازیافت و استفاده کرد. استثنایی آمونیاک با COF-10 به تشکیل پیوند کوئوردیناسیونی آمونیاک-بور نسبت داده شده است [20].

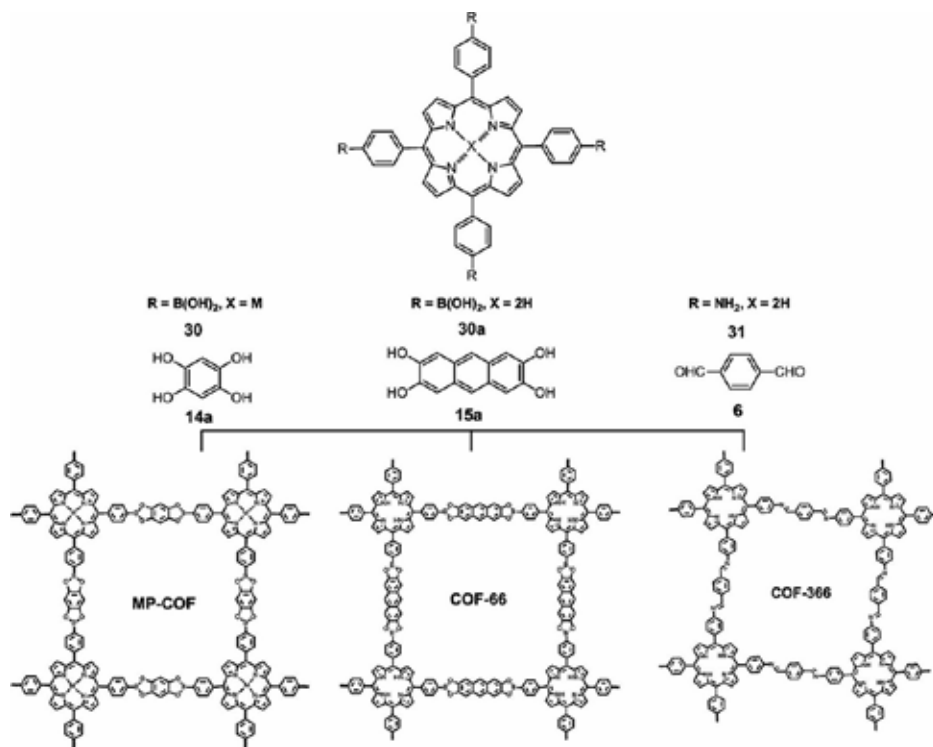
کاربردهای نورالکتریکی

چارچوب‌های آلی کووالانسی ویژگی‌های منحصر به فرد نوری و الکتریکی نشان می‌دهند. در یکی از پژوهش‌های انجام شده،

کووالانسی جدید با بلورینگی و پایداری شیمیایی زیاد، تخلخل عالی، سطح زیاد و اندازه حفره‌های کوچک برای ذخیره‌سازی کربن دی‌اکسید گزارش شده است. بر این مبنای سنتز چارچوب آلی کووالانسی جدید اتصال‌یافته با آزین مانند ACOF-1 با سطح زیاد، اندازه حفره بزرگ و ظرفیت ذخیره‌سازی کربن دی‌اکسید 177 mg g^{-1} در 273 K و فشار 1 bar بار انجام شده است [18]. بدین ترتیب، دوپه کردن لیتیم هم به‌عنوان یکی از موثرترین راه‌های افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی کربن دی‌اکسید در چارچوب‌های آلی کووالانسی گزارش شده است. برای مثال، COF-102 دوپه شده با لیتیم ظرفیت ذخیره‌سازی کربن دی‌اکسیدی تا 409 mg g^{-1} نشان داده است. در جدول ۱ می‌توان جذب کربن دی‌اکسید در دمای 298 K و فشار 35 bar را برای برخی چارچوب‌های آلی کووالانسی سنتز شده توسط Yaghi و همکاران مشاهده کرد [19].

ذخیره‌سازی آمونیاک

آمونیاک در صنعت کاربردهای بسیار زیادی دارد که از آن جمله می‌توان به مصارف آن در تولید نیتریک اسید، اوره، آمونیوم سولفات، آمونیوم فسفات، کودهای شیمیایی ازت‌دار کشاورزی، شوینده‌ها، کاپرولاکتام، صنعت کاغذ، فناوری انتقال گاز و غیره اشاره کرد. مطالعات نشان داده‌اند، چارچوب‌های آلی کووالانسی



شکل ۱۴- واحدهای ساختاری و ساختارهای شیمیایی چارچوب‌های آلی کووالانسی پایه بورفیرینی [22].

کاتالیزگرهای ناهمگن

استفاده از مواد متخلخل عامل‌دار شده با سطح آزاد زیاد در کاربردهای کاتالیزگری (کاتالیزگرهای ناهمگن)، طی چند دهه مطالعه شده است. به‌عنوان مثال، زئولیت‌های معدنی به‌عنوان کاتالیزگرهای قوی در صنایع پتروشیمی و پالایش به‌طور گسترده استفاده می‌شوند. همچنین پژوهش‌های اخیر نشان داده است، چارچوب‌های آل‌فلزی هم می‌توانند برای فرایندهای کاتالیزگری استفاده شوند. به‌عنوان نمونه‌های دیگری از مواد متخلخل، می‌توان به چارچوب‌های آل‌کووالانسی اشاره کرد که با توجه به پایداری زیاد نسبت به گرما، آب و بسیاری از حلال‌های آل‌گزینه مناسبی برای کاربردهای کاتالیزی هستند. در آینده نزدیک یکی از کاربردهای مهم این ساختارها در صنعت و به‌طور قطع مهم‌ترین آن‌ها در صنایع شیمیایی، استفاده به‌عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های مختلف شیمیایی خواهد بود.

پلیمرهای آل‌متخلخل به‌دلیل داشتن قابلیت بارگذاری مولکول‌های مختلف روی نانوحفره‌های آن‌ها به‌عنوان نامزدهای جدید کاتالیزگرهای ناهمگن کارآمد، معرفی شده‌اند. به‌طور مثال چارچوب‌های آل‌کووالانسی پایه ایمینی با نام COF-LZU1 یون‌های پالادیم را به داخل حفره‌های خود می‌کشاند و از راه واکنش کوئوردینانسی بین اتم‌های نیتروژن در ساختار آل‌کووالانسی و یون پالادیم، ساختار Pd/COF-LZU1 را تشکیل می‌دهد. کاتالیزگر Pd/COF-LZU1 که توسط Wang و همکاران ساخته شد، عملکرد کاتالیزی بسیار خوبی در واکنش جفت‌کنندگی Suzuki-Miyaura نشان داد [۲۳].

بدین ترتیب، COF-102 می‌تواند مقادیر زیادی از فروسن را (در حدود ۴۲٪ از مجموع حجم حفره‌های آن) با تصعید فروسن به داخل کانال‌های COF-102 تحت شرایط خلأ به‌دام اندازد. همچنین گزارش شده است، کبالت پرفورین اتصال یافته با ساختار آل‌کووالانسی با نام COF-366 Co، کاهشی الکتروشیمیایی کربن دی‌اکسید را با فعالیت و گزینش‌پذیری درخور توجهی در واکنشی رقابتی کاتالیز می‌کند. در پژوهش دیگری چارچوب آل‌کووالانسی بر پایه هیدرازون گزارش شد که از واکنش ۵،۳،۱-تریس (۴-فرمیل-فنیل) تری‌آزین (TFPT) و ۵،۲-دی‌اتوکسی-ترفتالویدرازید (DETH) ساخته شده است. این چارچوب قابلیت این را دارد که با استفاده از پلاتین به‌عنوان کاتالیزگر برای تولید هیدروژن در شرایط نور مرئی به‌کار گرفته شود [۲۴].

ذخیره انرژی

چارچوب‌های آل‌کووالانسی، به‌دلیل سطح زیاد آن‌ها، قابلیت ویژه‌ای برای ترکیب با گروه‌های فعال الکتروشیمیایی دارند.

Jiang و همکاران توانستند در راستای سنتز چارچوب‌های آل‌کووالانسی با هدف کاربردهای نورالکتريکی پیش‌گام شوند. آن‌ها با سنتز این ساختارها گام مهمی در جهت توسعه کاربردهای نورالکتريکی چارچوب‌های آل‌کووالانسی برداشتند. در این پژوهش، ساختار کووالانسی عامل‌دار شده با پیرن با نام PPy-COF از راه واکنش خودتراکمی پیرن-۷،۲-دی‌بورونیک اسید (PDBA) [۲۱] و همچنین TP-COF از واکنش هم‌تراکمی PDBA و ۱۱،۱۰،۷،۶،۳،۲-هگزاهیدروکسی تری‌فنیل (HHTP, 3) سنتز شدند. هر دو ساختار TP-COF و PPy-COF چارچوب‌های دوبعدی پوشیده دارند و سطح آزاد آن‌ها به‌ترتیب $۸۶۸ \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و $۹۳۲ \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ است.

TP-COF به‌دلیل نوع آرایش پوشیده واحدهای تری‌فنیل و پیرن، ویژگی‌های نیمه‌رساناهای نوع p را نشان می‌دهد. بدین ترتیب خاصیت لومینسانسی خوبی نشان می‌دهد. ساختار PPy-COF نیز به‌دلیل آرایش پوشیده پلی‌پیرن خاصیت فلوئورسانسی بسیار خوبی نشان می‌دهد.

پورفیرین‌ها دسته‌ای از مواد جالب و شگفت‌انگیز هستند که در طبیعت و بدن انسان یافت می‌شوند. این مواد دارای حلقه و پیوندهای مزدوج و نوار جذبی قوی در ناحیه مرئی هستند. پورفیرین‌ها در سنتز مواد متخلخل کاربردهای متعددی دارند تا جایی که این مواد بسیار مورد توجه پژوهشگران برای ساخت مواد متخلخل مزدوج و چارچوب‌های آل‌فلزی قرار گرفته‌اند.

پژوهش‌های اخیر نشان داده است، پورفیرین‌ها واحدهای ساختاری مناسبی برای سنتز چارچوب‌های آل‌کووالانسی عامل‌دار شده هستند. در این راستا، جیانگ و همکاران ساختار آل‌کووالانسی ZnP-COF با سطح آزاد $۱۷۴۲ \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و اندازه حفره ۲ nm را سنتز و خواص نورالکتريکی آن را بررسی کردند. در همین راستا، دو نوع ساختار آل‌کووالانسی پایه پورفیرینی دیگر با نام‌های COF-66 و COF-366 توسط Yaghi و همکاران سنتز و مطالعه شد (شکل ۱۴). ساختار COF-366 از تشکیل پیوندهای ایمینی میان تترا(پارا‌آمینوفنیل)پورفیرین و تترا(تالدهید) COF-66 از واکنش میان تترا(پارا‌بورونیک اسید-فنیل)پورفیرین و ۵،۴،۳،۲-تتراهیدروکسی آنتراسن تشکیل شده است.

این مطالعات نشان می‌دهد، ویژگی‌های منحصر به‌فرد چارچوب‌های آل‌کووالانسی، به‌ویژه چارچوب‌های آل‌کووالانسی عامل‌دار شده، ظرفیت بسیار زیادی در کاربردهای ایتوالکترونیک و فتوولتایی دارند [۲۲].

سامانه‌های دارورسانی جدید بر پایه رسیدن دارو به محل اثر یا مولکول هدف و همچنین رهایش کنترل شده و اختصاصی دارو با حفظ غلظت، برای مدت‌زمانی مناسب به بافت هدف به منظور اثربخشی مناسب‌تر و کاهش عوارض جانبی داروست. با پیشرفت علم و فناوری و هم‌پوشانی علوم مختلف مانند داروسازی، نانوفناوری، پلیمر و زیست‌شناسی مولکولی، دانشمندان پژوهش‌های خود را در راستای توسعه این سامانه‌ها گسترش داده‌اند. از ساختارهایی که تاکنون در دارورسانی هدفمند استفاده شده است، می‌توان به نانولیپوزوم‌ها، نانوذرات پلیمری، نانوذرات لیپیدی جامد، چارچوب‌های فلزی-آلی و نانوذرات مغناطیسی اشاره کرد.

اگر چه استفاده از چارچوب‌های آلی کووالانسی در دارورسانی هدفمند هنوز در مراحل اولیه خود به سر می‌برد، اما تلاش‌های زیادی برای توسعه سامانه‌های دارورسانی هدفمند مبتنی بر چارچوب‌های آلی کووالانسی انجام شده است. دو چارچوب آلی کووالانسی پلی‌ایمیدی سه‌بعدی PI-COF-4 و PI-COF-5 اولین چارچوب‌های آلی کووالانسی بودند که توسط Chen و همکاران برای دارورسانی هدفمند استفاده شدند. این ساختارها بارگذاری بسیار خوب و رهایش کنترل شده خوبی نسبت به ایوپروفن نشان دادند [۲۸]. این نتایج راه را برای توسعه و استفاده از چارچوب‌های آلی کووالانسی در کاربردهای دارویی هموار کرد. افزون بر این، در گزارش‌های مشابهی چارچوب آلی کووالانسی تری‌آزینی از راه واکنش فریدل-کرافتس معرفی شد و از آن به‌عنوان حامل دارو برای عکس‌برداری و درمان سلول‌های سرطانی استفاده شد.

تشخیص مولکولی

پژوهش‌های اخیر نشان داده است، استفاده از چارچوب‌های آلی کووالانسی در کاربردهای تشخیص مولکولی درخور توجهی است. این موضوع را می‌توان به ترکیبات متنوع و قابلیت‌های هم‌افزایی آن‌ها نسبت داد. اولین گزارش درباره استفاده از چارچوب‌های آلی کووالانسی توسط Jiang و همکاران ارائه شد. نتایج نشان داد، چارچوب آلی کووالانسی اتصال‌یافته با آزین، که از هیدرازین و ۸،۶،۳،۱-تتراکیس (۴-فورمیل‌فنیل) پیرن ساخته شده بود، به دلیل خاصیت لومینسانسی زیاد دارای حساسیت و گزینش‌پذیری درخور توجه در تشخیص ۶،۴،۲-تری‌نیترو فنول است. افزون بر این، Fang و همکاران چارچوب آلی کووالانسی متصل به ایمینی را گزارش داده‌اند که از آن برای اولین بار به‌عنوان زیست‌حسگر استفاده شده است. این قبیل چارچوب‌های آلی کووالانسی از واکنش

این مسئله آن‌ها را به‌عنوان گزینه مناسبی برای استفاده به‌عنوان خازن‌های الکتروشیمیایی مطرح می‌کند. مطالعات نشان می‌دهد، الکتروپلیمر شدن ۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی تیوفن (EDOT) در حفره‌های چارچوب کووالانسی DAAQ-TFP COF به‌عنوان افزودنی رسانا، ویژگی الکتروشیمیایی بسیار خوبی به ساختار آلی کووالانسی می‌بخشد و باعث افزایش ظرفیت حجمی خازن می‌شود [۲۵].

در سال ۲۰۱۳ Dichtel و همکاران برای اولین بار از یک ساختار آلی کووالانسی، که از واکنش ۲،۶-دی‌آمینوآنتراکینون با ۵،۳،۱-تری‌فورمیل‌فلوروگلوکوسینول ساخته شده بود، برای فرایندهای الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر استفاده کردند. افزون بر این، Wang و همکاران در سال ۲۰۱۴ در پژوهشی مشخص کرد، چارچوب‌های آلی کووالانسی می‌توانند به‌عنوان مواد میزبان نیز برای گوگرد استفاده شوند و بدین ترتیب، اثر مثبتی بر باتری‌های لیتیم-گوگرد بگذارند. همچنین، آن‌ها ساختار آلی کووالانسی دوبعدی برپایه پورفیرین را برای ذخیره گوگرد در باتری‌های لیتیم-گوگرد با دوپه کردن گوگرد به ساختار آلی کووالانسی، برای بهبود عملکرد کاتد سولفور با ظرفیت ۶۳۳ mA.h/g پس از ۲۰۰ چرخه پر و خالی شدن طراحی کردند [۲۶].

غشاهای رسانا

غشاهای رسانا در موارد گوناگون به‌کار گرفته می‌شوند. از کاربردها و مزایای غشاهای رسانا می‌توان به استفاده از آن‌ها در جداسازی مطلوب مواد و محلول‌های یونی با تنظیم بار الکتریکی غشا و اعمال پتانسیل مناسب به آن‌ها یا استفاده هم‌زمان به‌عنوان الکتروود و غشا و در بعضی موارد برای جداسازی محلول‌های کلوئیدی اشاره کرد. چارچوب‌های آلی کووالانسی اتصال‌یافته با β -کتوانامین به‌عنوان گزینه‌های مناسبی برای غشاهای رسانای پروتون در پیل‌های سوختی شناخته شده‌اند که به دلیل منافذ قابل تنظیم و پایداری استثنایی آن‌ها در اسیدهای آلی است. همچنین مطالعات نشان داده است، آزو بنزن حاوی چارچوب‌های آلی کووالانسی اتصال‌یافته با β -کتوانامین و دوپه شده با فسفریک اسید، رسانش پروتون درخور توجهی را در دمای معمولی نشان می‌دهند. بدین ترتیب، تری‌آزول عامل دار شده با چارچوب آلی کووالانسی اتصال‌یافته با ایمین، رسانش پروتونی برابر با $1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ در دمای 130°C دارد [۲۷].

دارورسانی هدفمند

امروزه دارورسانی هدفمند به یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در تهیه سامانه‌های دارورسانی تبدیل شده است. تمرکز پژوهشگران در

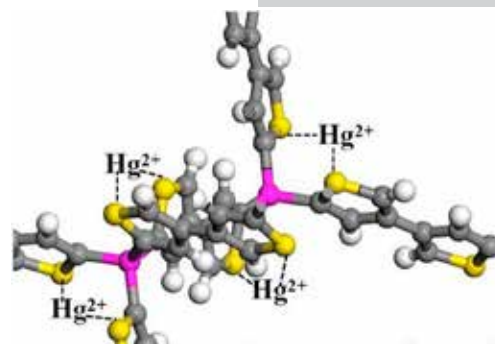
آنجا که بسیاری از کاربردهای صنعتی مستلزم استفاده از پوشش‌ها و رنگ‌های ابرآب‌گریز در شرایط و محیط‌های سخت شیمیایی هستند، در این شرایط اصلاح و تقویت پوشش‌ها و رنگ‌ها بسیار ضروری است. اگرچه پوشش‌های ابرآب‌گریز متعددی تا کنون گزارش شده‌اند، اما هنوز احساس می‌شود که به سطوحی نیاز است که نه تنها آب را دفع می‌کنند، بلکه در محیط‌های شیمیایی سخت یا واحدهای شیمیایی صنعتی نیز مقاوم هستند.

چارچوب‌های آلی کووالانسی متخلخل ابرآب‌گریز با چارچوب‌های دوبعدی و سه‌بعدی می‌توانند در چنین شرایطی خاصیت ابرآب‌گریزی بسیار خوبی نشان دهند. به طوری که پژوهشگران استفاده از این ساختارها را در pHهای مختلف و دماهای ۰ °C تا ۸۰ °C آزمایش کرده و نتایج بسیار خوبی به دست آورده‌اند. افزون بر پوشش‌های ابرآب‌گریز، از این ساختارها می‌توان در کاربردهایی چون پوشش‌های خودپاک‌کننده، جمع‌آوری آب باران و سطوح خودپاک‌کننده بهداشتی استفاده کرد [۳۰].

تا کنون مقالات و پژوهش‌های بسیار کمی در ارتباط با استفاده از چارچوب‌های آلی کووالانسی در رنگ و پوشش گزارش شده است. در اینجا تلاش شد تا اطلاعاتی درباره پوشش‌های ابرآب‌گریز و کاربردهای مختلف آن‌ها ارائه شود.

نتیجه‌گیری

چارچوب‌های آلی کووالانسی از واحدهای ساختاری آلی تشکیل شده‌اند که با پیوندهای کووالانسی برگشت‌ناپذیر به هم متصل شده و ساختارهای دوبعدی و سه‌بعدی را ایجاد می‌کنند. تشخیص نقص‌های ساختاری در چارچوب‌های آلی کووالانسی و درک بهتر از رفتار ترمودینامیکی شیمی کووالانسی دینامیکی در طول واکنش‌های تراکمی می‌تواند به تهیه چارچوب‌های آلی کووالانسی با کیفیت زیاد منجر شود. در مقایسه با سایر مواد متخلخل مانند زئولیت و هیبریدهای چارچوب‌های آلی فلزی، چارچوب‌های آلی کووالانسی مزایایی همچون چگالی کم، سطح ویژه زیاد، ویژگی‌های قابل تنظیم و عملکرد خوبی دارند. دلیل آن تشکیل پیوندهای کووالانسی متنوع میان واحدهای ساختاری آلی تشکیل‌یافته از کربن، سیلیکون، اکسیژن، بور و نیتروژن است. این ویژگی‌ها، چند راهبرد سنتزی و همچنین کاربردهای چارچوب‌های آلی کووالانسی را برجسته کرده و هر یک از این کاربردها مبتنی بر ویژگی خاصی از این ساختارهاست. به‌طور مثال، چارچوب‌های آلی کووالانسی در



شکل ۱۵- نمایی از ساختار آلی کووالانسی COF-LZU8 برای شناسایی و حذف جیوه [۲۹].

مرحله‌ای میان ۵،۳،۱-بنزن‌تری‌کربوکس‌آلدهید و ۴،۱-دی‌آمینوبنزن ساخته شده‌اند که به‌عنوان لایه زیست‌حسگر حساس به کار رفته است.

در پژوهش دیگری Wang و همکاران از ساختار آلی کووالانسی فلئوئورسانی بر پایه تیواتر به نام COF-LZU8 برای تشخیص و حذف جیوه از آب استفاده کردند (شکل ۱۵) [۲۹].

Liu و همکاران نیز در کار مشابهی ساختار آلی کووالانسی لومینسانسی به نام COF-JLU3 را از واکنش هم‌تراکمی میان ۵،۳،۱-تریس(۳۰-ترشیاری بوتیل-۴۰-هیدروکسی-۵۰۰-فورمیل بنیل) بنزن و هیدرازین هیدرات برای تشخیص و شناسایی گزینشی مس سنتز کردند.

جداسازی و خالص‌سازی مولکول‌های کوچک

چارچوب‌های آلی کووالانسی به‌دلیل منافذ قابل تنظیم، سطح زیاد و قابلیت‌های عامل‌دار شدن هدفمند، در جذب مولکول‌های کوچک توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. چارچوب‌های آلی کووالانسی دوبعدی عامل‌دار شده با بنزایمیدازول که حاوی کربوکسیلیک هستند، به‌عنوان ماتریس در استخراج حالت جامد در جداسازی و غنی‌سازی اورانیم استفاده شده است. افزون بر این، استفاده از چارچوب‌های آلی کووالانسی پایه هیدرازونی برای غنی‌سازی و تجزیه مقادیر ناچیز از رنگ‌های سودان در نمونه‌های پودر چای و حتی سوسیس با حد تشخیص کم توسعه داده شده است [۲۷].

پوشش‌های نوین

چارچوب‌های آلی کووالانسی اگر به‌طور آب‌گریز ساخته شوند به‌علت انعطاف‌پذیری، بافت و ماهیت آلی آن‌ها می‌توانند در کاربردهایی استفاده شوند که نیاز به سطح‌های آب‌گریز دارند. از

خوردگی، جاذب فلزات سنگین و تشکیل نانوکامپوزیت‌ها استفاده شوند. از چالش‌های مهم و اساسی در چارچوب‌های آلی کووالانسی عامل‌دار کردن سطح آن‌ها برای ساخت کامپوزیت‌های تقویت‌شده در کاربردهای مختلف، به‌ویژه پیل‌های سوختی است. افزون بر این، پژوهشگران در تلاش هستند که با سنتز چارچوب‌های آلی کووالانسی با سطح ویژه زیاد و همچنین تقویت پایداری شیمیایی آن‌ها در محیط‌های مختلف بتوانند تحول عظیمی در صنعت ذخیره‌سازی گازها ایجاد کنند. تلاش در راستای استفاده کاربردی از این ساختارها در صنایع مختلف مانند نفت، گاز، پتروشیمی و انرژی همچنان ادامه دارد. در این میان، استفاده از نرم‌افزارهای محاسباتی برای بهبود روند سنتز این‌گونه ساختارها به‌منظور کاربردهای هدفمند و مشخص نیز مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است.

ساخت غشاهای رسانا، به‌دلیل منافذ قابل تنظیم و پایداری استثنایی در محیط‌های آبی مفید بوده‌اند. سطح ویژه ذاتی زیاد، منافذ قابل تنظیم و قابلیت عامل‌دار شدن، چارچوب‌های آلی کووالانسی را به نامزد بسیار خوبی برای سامانه‌های دارورسانی هدفمند و همچنین جداسازی و خالص‌سازی مولکول‌های کوچک تبدیل کرده است. اگرچه پیشرفت‌هایی در سنتز و کاربرد چارچوب‌های آلی کووالانسی ثبت شده است، اما هنوز هم چالش‌های مربوط به سنتز چارچوب‌های آلی کووالانسی عامل‌دار شده با چارچوب‌های پایدار و محکم مطرح هستند.

چشم‌انداز آینده

با توجه به کاربردهای فراوان مواد متخلخل از قبیل LDHها، چارچوب‌های آلی فلزی، لیپوزوم‌ها و چارچوب‌های فلزی-آلی، چارچوب‌های آلی کووالانسی نیز می‌توانند به‌عنوان بازدارنده‌های

مراجع

- Zou X., Ren H., and Zhu G., Topology - Directed Design of Porous Organic Frameworks and Their Advanced Applications, *Chem. Commun.*, **49**, 3925–3936, 2013.
- Cao S., Li B., Zhu R., and Huan P., Design and Synthesis of Covalent Organic Frameworks Towards Energy and Environment Fields, *Chem. Eng. J.*, **355**, 602-623, 2019.
- Lin S., Hou Y., Deng X., Wang H., Sun S., and Zhang X., A Triazine-Based Covalent Organic Framework/Palladium Hybrid for One-Pot Silicon-Based Cross-Coupling of Silanes and Aryl Iodides, *RSC Adv.*, **5**, 41017-41024, 2015.
- Xiong S., Fu X., Xiang L., Yu G., Guan J., Wang Z., Du Y., Xiong X., and Pan C., Liquid Acid-Catalysed Fabrication of Nanoporous 1,3,5-Triazine Frameworks with Efficient and Selective CO₂ Uptake, *Polym. Chem.*, **5**, 3424-3431, 2014.
- Xiang Z. and Cao D., Synthesis of Luminescent Covalent Organic Polymers for Detecting Nitroaromatic Explosives and Small Organic Molecules, *Macromol. Rapid Commun.*, **33**, 1184-1190, 2011.
- Zulfiqar S., Sarwar M.I., and Yavuz C.T., Melamine Based Porous Organic Amide Polymers for CO₂ Capture, *RSC Adv.*, **4**, 52263-52269, 2014.
- Modak A., Pramanik M., Inagaki S., and Bhaumik A., A Triazine Functionalized Porous Organic Polymer: Excellent CO₂ Storage Material and Support for Designing Pd Nanocatalyst for C–C Cross-Coupling Reactions, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 11642-11650, 2014.
- Geng T.M., Li D.K., Zhu Z.M., Zhang W.Y., Ye S.N., Zhu H. and Wang Z.Q., Fluorescent Conjugated Microporous Polymer Based on Perylene Tetraanhydride Bisimide for Sensing o-Nitrophenol, *Analytica Chimica Acta*, **1011**, 77-85, 2018.
- Gao H., Ding L., Li W., Ma G., Bai H., and Li L., Hyper-Cross-Linked Organic Microporous Polymers Based on Alternating Copolymerization of Bismaleimide, *ACS Macro Lett.*, **5**, 377-381, 2016.
- Fang Q., Zhuang Z., Gu Sh., Kaspar R.B., Zheng J., Wang J., Qiu Sh., and Yan Y., Designed Synthesis of Large-Pore Crystalline Polyimide Covalent Organic Frameworks, *Nat. Commun.*, **5**, 4503-4511, 2014.
- Steven J., Peter J., Yaghi O.M., Covalent Organic Frameworks: Organic Chemistry Extended into Two and Three Dimensions, *Trend Chem.*, **1**, 172-184, 2019.
- Roy A., Mondal S., Halder A., Banerjee A., Ghoshal D., Paul A., and Malik S., Benzimidazole Linked Arylimide Based Covalent Organic Framework as Gas Adsorbing and Electrode Materials for Supercapacitor Application, *Eur. Polym. J.*, **93**, 448-457, 2017.
- Furukawa H. and Yaghi O.M., Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic

- Frameworks for Clean Energy Applications, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8875–8883, 2009.
14. Menon V.C. and Komarneni S., Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review, *J. Porous Mater.*, **5**, 43-58, 1998.
 15. El-Kaderi H.M., Hunt J.R., Mendoza J.L., Cote A.P., Taylor R.E., O'keeffe M., and Yaghi O.M., Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Framework, *Science*, **316**, 268-271, 2007.
 16. Wu H., Gong Q., Olson D.H., and Li J., Commensurate Adsorption of Hydrocarbons and Alcohols in Microporous Metal Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, **112**, 836-868, 2012.
 17. Duan K., Wang J., Zhang Y., and Lium J., Covalent Organic Frameworks (COFs) Functionalized Mixed Matrix Membrane for Effective CO₂/N₂ Separation, *J. Membr. Sci.*, **572**, 588-595, 2019.
 18. Uribe-Romo F.J., Hunt J.R., Furukawa H., Oisak, K., and Yaghi, O.M., Crystalline Covalent Organic Frameworks with Hydrazone Linkages, *Chem. Soc.*, **133**, 11478-11481, 2011.
 19. Li Z., Feng X., Zou Y., Zhang Y., Xia H., Liu X., and Mu Y.A., 2D Azine-Linked Covalent Organic Framework for Gas Storage Applications, *Chem. Commun.*, **50**, 13825-13828, 2014.
 20. Helmin J., Helenius J., and Paatero E., Adsorption Equilibria of Ammonia Gas on Inorganic and Organic Sorbents at 298k, *J. Chem. Eng. Data*, **96**, 391-399, 2001.
 21. Wan S., Guo J., Kim J., Ihee H., and Jiang D., A Belt-Shaped, Blue Luminescent, and Semiconducting Covalent Organic Framework, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 8826-8830, 2008.
 22. Wan S., Gandara F., Asano A., Furukawa H., Saeki A., Dey S.K., Liao L., et al., Covalent Organic Frameworks with High Charge Carrier Mobility, *Chem. Mater.*, **23**, 4094-4097, 2011.
 23. Corma A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chem. Rev.*, **97**, 2373–2420, 1997.
 24. Stegbauer L., Schwinghammer K., and Lotsch B.V., A Hydrazone-Based Covalent Organic Framework for Photocatalytic Hydrogen Production, *Chem. Sci.*, **5**, 2789–2793, 2014.
 25. Muzler C.R., Shen L., Bishey R.P., Mckone J.R., Zhang N., Abruno H.D., and Ditchel W.A., Superior Charge Storage and Power Density of a Conduction Polymer-Modified Covalent Organic Framework, *ACS. Cent. Sci.*, **2**, 667-673, 2016.
 26. Liao H., Ding H., Li B., and Ai X., Covalent Organic Frameworks: Potential Host Materials for Sulfur Impregnation in Lithium–Sulfur Batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 8854–8858, 2014.
 27. Feng Q., Wang J., Gu S., Kaspar R.B., Zhuang Z., Zheng J., Guo H., Qiu S., and Yan, Y., 3D Porous Crystalline Polyimide Covalent Organic Framework for Drug Delivery, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 8352-8355, 2015.
 28. Ding V.S., Dong M., Wang Y.W., Chen Y.T., Wang H.Z., Su C.Y., and Wang W., Thioether-Based-Fluorescent Covalent Organic Framework for Selective Detection and Facile Removal of Mercury (II), *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 3031-3037, 2016.
 29. Lv S.W., Liu J.M., Wang Z.H., Ma H., Li C.Y., Zhao N., and Wang S., Recent Advances on Porous Organic Frameworks for the Adsorptive Removal of Hazardous Materials, *Int. J. Environ. Sci.*, **80**, 169-185, 2019.
 30. Mullangi D., Shalini S., Nandi S., Choksi B., and Vaidhyathan R., Super-Hydrophobic Covalent Organic Frameworks for Chemical Resistant Coatings and Hydrophobic Paper and Textile Composites, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 8376-8384, 2017.