Review Article

Polymerization
Quarterly, 2024
Volume 14, Number 2
Pages 63-72
ISSN: 2252-0449

A Review on Different Applications of Metal-Organic Frameworks

Zahra Hojjati Talemi* and Mehrnush Mohammadi

Department of Chemical and Polymer Engineering, Islamic Azad University, South Tehran Branch, Postal Code1783746411, Tehran, Iran

Received: 29 July 2023, Accepted: 29 November 2023

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) can be defined as porous crystalline materials that obtained from the network synthesis of metal ions and clusters as nodes, and organic molecules as ligands. The flexibility of the components has led to the report of more than 20,000 different MOFs. MOF-5 can be mentioned as one of the most famous MOFs. These materials are divided into four categories of first, second, third, and fourth generation frameworks. There are various methods for the synthesis of MOFs, but the most common one is the solvothermal method. Metal-organic frameworks sometimes perform better than other porous materials, such as activated carbon or zeolites. These materials have exceptional properties such as high surface area (6000 m^2/g), porosity and high pore volume. These features along with high adjustability and flexibility have led to wide applications in various fields. Applications like gas storage and separation, catalytic applications, biomedical such as drug release, sensors, membranes, and water purification can be mentioned. In this article, in addition to introducing metal-organic frameworks, their structural features and synthesis methods and a number of common applications of these materials have been reviewed

Key Words

**metal-organic framework,
porous material,
surface area,
pores,
network synthesis**

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hojjatizahra065@gmail.com

مقاله مروری

بسپارش
فصلنامه علمی
سال چهاردهم، شماره ۲،
صفحه ۷۲-۶۳، ۱۴۰۳
ISSN: 2252-0449

مروری بر کاربردهای مختلف چارچوب‌های فلزی–آلی

زهرا حجتی طالمی*، مهرنوش محمدی

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، کد پستی ۱۷۸۳۷۴۶۴۱۱

دریافت: ۱۴۰۲/۵/۷، پذیرش: ۱۴۰۲/۹/۸

چکیده

چارچوب‌های فلزی–آلی (MOFs) را می‌توان مواد بلوری متخلخلی تعریف کرد که از سنتز شبکه یون ها و خوشه‌های فلزی به‌صورت گره و مولکول‌های آلی به‌شکل لیگاند به‌دست می‌آیند. انعطاف‌پذیری اجزای تشکیل‌دهنده به گزارش بیش از ۲۰۰۰۰ چارچوب فلزی–آلی متفاوت منجر شده است. از جمله معروف‌ترین این نوع چارچوب‌ها می‌توان به MOF-5 اشاره کرد. این مواد به چهار دسته چارچوب‌های نسل یک، دو، سه و چهار تقسیم‌بندی می‌شوند. روش‌های مختلف برای سنتز چارچوب‌های فلزی–آلی وجود دارد که از متداول‌ترین آن‌ها می‌توان به روش حلال‌گرمایی اشاره کرد. چارچوب‌های فلزی–آلی گاهی نسبت به سایر مواد متخلخل مانند کربن فعال یا زئولیت‌ها عملکرد بهتری را نشان می‌دهند. از جمله خواص چارچوب‌های فلزی–آلی می‌توان مساحت سطح، تخلخل و حجم منافذ زیاد را نام برد. وجود این ویژگی‌ها و قابلیت تنظیم و انعطاف‌پذیری زیاد موجب ایجاد کاربردهای گسترده در زمینه‌های مختلف شده است. از جمله این کاربردها می‌توان به ذخیره‌سازی و جداسازی گازها، کاتالیز، زیست‌پزشکی مانند دارورسانی، حسگرها، غشاها و تصفیه آب اشاره کرد. در مقاله پیش‌رو، ضمن معرفی چارچوب‌های فلزی–آلی، ویژگی‌های ساختاری و روش‌های سنتز آن‌ها، تعدادی از کاربردهای متداول این مواد مرور شده است.

زهرا حجتی طالمی

مهرنوش محمدی

واژگان کلیدی

چارچوب فلزی-آلی،
مواد متخلخل،
مساحت سطح،
منافذ،
سنتز شبکه

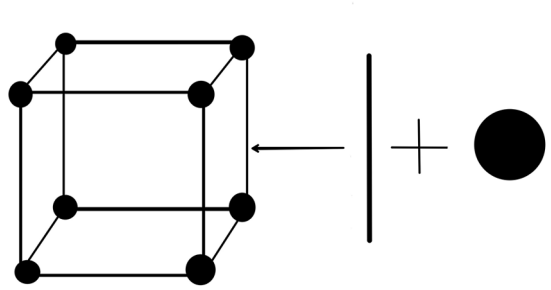
* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
hojjatizahra065@gmail.com

مقدمه

در اواسط دهه ۱۹۹۰ کشف طبقه جدیدی از مواد متخلخل، اثر طولانی‌مدت بر علوم شیمی، زیست‌شناسی، فیزیک و مواد برجا گذاشته است. این مواد به‌عنوان چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) یا پلیمرهای متخلخل کوئوردیناسیونی شناخته می‌شوند [۱]. چارچوب‌های فلزی-آلی با پیونددادن واحدهای معدنی و آلی با پیوندهای قوی (سنتز شبکه) ساخته می‌شوند. انعطاف‌پذیری با نوع اجزای تشکیل‌دهنده، هندسه، اندازه و عملکرد می‌تواند متفاوت باشد که به گزارش و مطالعه بیش از ۲۰۰۰۰ چارچوب فلزی-آلی مختلف در دهه گذشته منجر شده است [۲].

چارچوب‌های فلزی-آلی از دسته مواد هیبریدی سه‌بعدی بلوری میکرو-میان‌تخلخل هستند که از یون‌ها یا خوشه‌های فلزی متصل به یکدیگر به‌وسیله پیونددهنده‌های آلی چنددندانه ساخته می‌شوند. در چارچوب‌های فلزی-آلی، مراکز فلزی به‌عنوان گره‌های شبکه عمل می‌کنند که ازطریق برهم‌کنش‌های فلزی و جاذبه الکتروستاتیکی به پیوندهای آلی متصل می‌شوند (شکل ۱). ویژگی‌های اصلی چارچوب‌های فلزی-آلی شامل بلورینگی زیاد، سطح بزرگ، حجم منافذ زیاد و چگالی کم است [۳].

چارچوب‌های فلزی-آلی به‌عنوان مواد بلوری از تخلخل بسیار زیاد (تا ٪۹۰ حجم آزاد) و مساحت سطح داخلی بزرگ بیش از ۶۰۰۰ m^2/g برخوردار هستند. همچنین، هر دو اجزای آلی و معدنی موجود در ساختار ماده از درجه تغییرپذیری فوق‌العاده‌ای برخوردار هستند. بدین سبب، چارچوب‌های فلزی-آلی در زمینه انرژی پاک، ذخیره‌سازی گازهایی مانند هیدروژن و متان، به‌عنوان جاذب‌های پرظرفیت در امر جداسازی، غشاها، دستگاه‌های لایه نازک، دارورسانی [٤]، حسگر [٥]، تصفیه آب [٦]، کاتالیزگر و تصویربرداری زیست‌پزشکی، استفاده می‌شوند [۷].



شکل ۱- نمایی از شکل‌گیری کلی چارچوب‌های فلزی-آلی ازطریق سرهم‌بندی واحدهای ساختاری فلزی (گره‌ها) و آلی (پیونددهنده‌ها) در یک ساختار سه‌بعدی [۳].

ویژگی‌های ساختاری MOFها

ساختارهای بلوری متنوع چارچوب‌های فلزی-آلی، اساس عملکرد چندگانه آن‌ها را فراهم می‌سازد. چارچوب‌های فلزی-آلی با اتصال فلزات یا خوشه‌های فلزی که واحدهای ساختاری ثانویه (SBU) نیز نامیده می‌شوند، با اتصال‌دهنده‌های آلی که بیشتر کربوکسیلیک اسید یا لیگاندهای حاوی نیتروژن هستند، ساخته می‌شوند [۸].

ترکیبات مختلف این عناصر ساختاری موجب تشکیل تعداد زیادی چارچوب فلزی-آلی مختلف می‌شود. تا سال ۲۰۰۷ به‌طور خاص، ۱۳۱ نوع هندسه از واحدهای ساختاری ثانویه نزد مرکز داده بلورنگاری کمبریج سپرده شده بود [۸،۹]. افزون بر این در هر نوع هندسه، اتم فلز مرکزی را می‌توان جایگزین کرد. جایگزینی واحدهای ساختاری ثانویه، در حالی که رابط یکسان است، می‌تواند به تشکیل MOFهای کاملاً متفاوتی منجر شود [۹].

از ویژگی‌های منحصربه‌فرد چارچوب‌های فلزی-آلی در مقایسه با سایر مواد متخلخل مانند زئولیت و کربن، تنظیم‌پذیری آن‌هاست. ساختار چارچوب‌های فلزی-آلی به‌کمک هندسه واحدهای ساختاری ثانویه و شکل و اندازه لیگاندهای آلی تعیین می‌شود. ازاین‌رو، چارچوب‌های فلزی-آلی را می‌توان با انتخاب منطقی واحدهای ساختاری ثانویه و اتصال‌دهنده‌ها برای دستیابی به درجه معینی از اندازه منافذ، ساختار و عملکرد مطلوب مدانتظار برای برنامه‌های کاربردی مدنظر تنظیم کرد [۸].

تخلخل و مساحت سطح زیاد

یکی از اساسی‌ترین خاصیت‌های چارچوب‌های فلزی-آلی، متخلخل‌بودن و برخورداری از منافذ و حفره‌های بزرگ در ساختار آن‌هاست که موجب افزایش مساحت سطح آن‌ها می‌شود. اندازه منافذ و توپولوژی چارچوب را می‌توان با انتخاب پیونددهنده‌ها و گره‌های فلزی مناسب تنظیم کرد. وجود این ویژگی‌ها افزون بر زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری، سبب استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی در کاربردهای برپایه جذب و ذخیره‌سازی گاز، کاتالیزگر، مغناطیس، حسگر و جداسازی می‌شود. اخیراً کاربردهای زیست‌پزشکی آن‌ها، از جمله دارورسانی و تصویربرداری زیستی نیز مورد توجه روزافزون قرار گرفته است. تخلخل‌ها یا فضاهای خالی در چارچوب‌های فلزی-آلی را می‌توان به حالت‌های مختلف شکل داد. فضای آزاد درون منافذ را می‌توان با ورود به پنجره منافذ با قطر کمتر در مقایسه با منافذ واقعی در

دسترس قرار داد. حفره‌ها نیز می‌توانند در این مواد وجود داشته باشند. سال‌ها برای به‌دست‌آوردن مواد هیبریدی با اندازه منافذ در محدوده مقیاس متوسط تلاش شده است. درحالی‌که امروزه چارچوب‌های فلزی-آلی میان‌متخلخل متعددی وجود دارد. مقیاس فضاهای خالی موجود در چارچوب‌های فلزی-آلی از چند آنگستروم تا ده‌ها نانومتر متفاوت است [۱۳-۱۰].

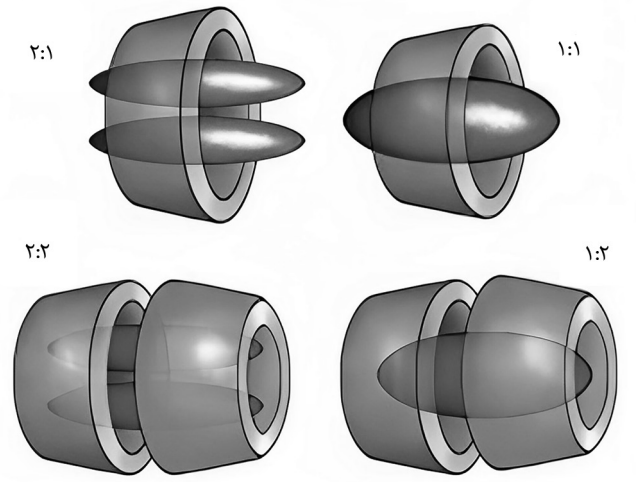
ماده یکسان می‌تواند منافذی با اندازه‌های مختلف در ناحیه میکرو و در مقیاس متوسط داشته باشد. به‌عنوان مثال، ٪۹۰ از حجم کل MOF-200 فقط فضای خالی است که آن را به ماده متخلخلی با کمترین چگالی بلوری (۰/۲۲ g/cm^3) تبدیل می‌کند. MOF-200 نوعی چارچوب فلزی-آلی بسیار متخلخل است که ازطریق اتصال‌یافتن واحدهای فلزی $Zn_4O(CO_2)_6$ به‌کمک پیونددهنده‌های آلی به‌دست می‌آید. مهم‌ترین وجه تمایز چارچوب‌های فلزی-آلی در مقایسه با بسیاری از مواد متخلخل، چگالی کم آن‌هاست که سطح و تخلخل فوق‌العاده‌ای را به ارمغان می‌آورد. مساحت سطح بیشتر چارچوب‌های فلزی-آلی نیز برای فرایندهای کاتالیزی، مانند کاهش اکسیژن در باتری‌های لیتیم-اکسیژن، مطلوب است. این تنظیم‌پذیری تخلخل و مساحت سطح در جامدات معدنی معمولی بی‌سابقه بوده و فرصتی برای کاربردهای الکتروشیمیایی است [۱۳-۱۰].

MOFها به‌عنوان مواد میزبان

محفظه‌های کووالانسی مختلف مانند قفس‌های کوئوردیناسیون فلزی، کپسول‌های پیوند هیدروژنی، پلیمرهای ابرمولکولی تا سیلیکاهای میان‌تخلخل با استفاده از مولکول‌های درشت‌حلقه‌ای (سیکلودکسترین‌ها، کالیزارن‌ها، کوکوربیتوریل‌ها و پیلارارن‌ها) به‌عنوان مولکول‌های میزبان ساخته می‌شوند. سامانه‌های میزبان-میهمان در موارد متنوع مانند شناسایی مولکولی، دارورسانی، کاتالیز آلی، مواد زیست‌فعال و غیره کاربرد دارند [۱۴].

کمپلکس‌های میزبان-مهمان، که به‌عنوان کمپلکس‌های مهارکننده نیز شناخته می‌شوند، ساختارهای ابرمولکولی هستند که از دو یا چند مولکول یا یون حفظ‌شده ازطریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی برگشت‌پذیر، تشکیل شده‌اند (شکل ۲).

میزبان‌ها دارای حفره هستند که موجب می‌شود تا به‌عنوان میزبان‌های گیرنده اصلی با میل ترکیبی و گزینش‌پذیری زیاد با مولکول‌های مهمان رفتار کنند. به‌طور کلی، درشت‌حلقه‌ها به‌عنوان مولکول‌های میزبان استفاده می‌شوند [۱۵]. شباهت این میزبان‌ها در این است که دارای حفره‌های مناسب برای ایجاد مواضع برهم‌کنش فراوان به‌منظور برهم‌کنش‌های ابرمولکولی با مولکول‌های مهمان



شکل ۲- نمای ساختار کمپلکس میزبان-مهمان با استوکیومتری های مختلف [۱۵].

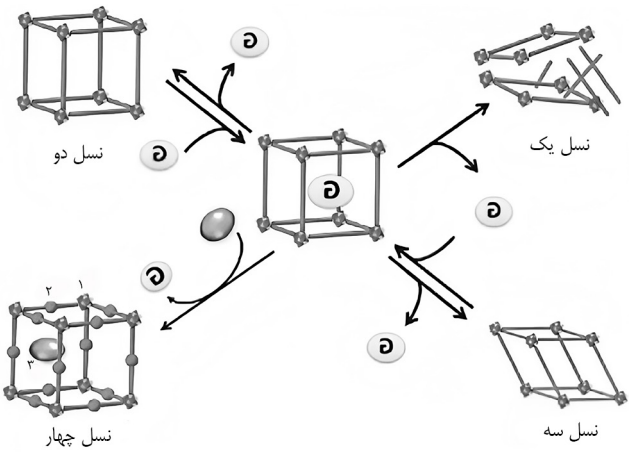
متنوع مانند پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک و π-π و نیز آثار آب‌گریز هستند. ویژگی‌های منحصربه‌فرد چارچوب‌های فلزی-آلی در تنوع اجزا، قابلیت طراحی ساختاری و تخلخل‌های تنظیم‌پذیر موجب ایجاد مواضع برهم‌کنش فراوان در منافذ برای پراکندگی و تثبیت گونه‌های مهمان می‌شود. بدین سبب، چارچوب‌های فلزی-آلی بستر کار میزبان بسیار سازگار و تنظیم‌پذیر برای بررسی‌های شیمی میزبان-میهمان هستند [۱۴].

طبقه‌بندی MOFها

چارچوب‌های فلزی-آلی به چهار دسته نسل یک، نسل دو، نسل سه و نسل چهار تقسیم می‌شوند (شکل ۳). چارچوب‌های فلزی-آلی نسل اول به‌دلیل وابستگی جدانشدنی میزبان-مهمان، فقط تخلخل غیردائمی دارند که اغلب در چارچوب‌های فلزی-آلی حاوی چارچوب‌های باردار با منافذ پرشده با آنیون‌های مخالف مشاهده می‌شوند. برعکس، انواع نسل دوم، نظیر چارچوب های فلزی-آلی خنثی و زئولیت‌مانند، دارای تخلخل پایدار و قوی دربرابر حذف مهمان هستند. درحالی‌که MOFهای نسل سوم انعطاف‌پذیری و پویایی چارچوب را نشان می‌دهند که می‌توانند به تبادل مهمان یا محرک‌های خارجی پاسخ دهند. اخیراً، نسل چهارم MOFها توسعه یافته است که با اصلاحات پس‌سنتزی (PSM) مرتبط هستند. این چارچوب‌های پس‌فراورشی، قابلیت حفظ توپولوژی زیرین و یکپارچگی ساختاری را نسبت به اصلاحات پس‌سنتزی مختلف دارند [۱۶].

روش‌های سنتز MOFها

روش‌های سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی با عواملی چون زمان و



شکل ۳- طبقه‌بندی چارچوب‌های فلزی-آلی: چارچوب‌های فلزی-آلی نسل اول در هنگام حذف مهمان فرو می‌ریزند، چارچوب‌های فلزی-آلی نسل دوم دارای تخلخل دائمی دربرابر حذف مهمان هستند، چارچوب‌های فلزی-آلی نسل سوم ویژگی‌های انعطاف‌پذیری و پویایی را نشان می‌دهند و چارچوب‌های فلزی-آلی نسل چهارم می‌توانند پس‌فراوری را حفظ کنند. (موقعیت‌های قابل تغییر: (۱) مواضع فلزی-خوشه‌ای، (۲) پیونددهنده‌های آلی و (۳) فضای خالی [۱۶].

دما، حلال استفاده‌شده، ماهیت یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی، اندازه گره‌ها و ویژگی‌های ساختاری آن‌ها، وجود یون‌های مخالف و سینتیک بلورش تعیین می‌شود که باید به هسته‌زایی و رشد بلور منجر شود. در بیشتر موارد، سنتز MOFها در فاز مایع با مخلوط‌کردن محلول‌های حاوی لیگاند و نمک فلز انجام می‌شود. حلال نیز براساس واکنش‌پذیری، حلالیت و پتانسیل کاهش انتخاب می‌شود. حلال نقش مهمی در تعیین ترمودینامیک و انرژی فعال‌سازی در هر واکنش ایفا می‌کند. در برخی موارد، حتی با وجود مشکلاتی در رشد تک‌بلوری از روش‌های سنتزی حالت جامد نیز استفاده شده است. اغلب برای رشد بلورهای چارچوب‌های فلزی-آلی از روش تبخیر آهسته محلول واکنش استفاده می‌شود. به‌طور کلی در بیشتر موارد، چارچوب‌های فلزی-آلی در شرایط حلال‌گرمایی در دما و فشار زیاد سنتز می‌شوند. این نوعی روش کلاسیک برای تهیه چارچوب‌های فلزی-آلی است [۱۷]. از جمله روش‌های سنتز MOFها می‌توان به تبخیر آهسته، حلال‌گرمایی، ریزموج و الکتروشیمیایی اشاره کرد [۱۷].

روش حلال‌گرمایی

سنتز با روش حلال‌گرمایی به‌صورت نوعی واکنش شیمیایی تعریف می‌شود که در حلالی با دمای بیش از دمای جوش آن در ظرف عایق انجام می‌شود [۱۸]. روش حلال‌گرمایی به‌دلیل سادگی در اجرا و قابلیت دستیابی به نمونه‌هایی با شکل‌شناسی متنوع، کاربردی‌ترین فرایند در تهیه چارچوب‌های فلزی-آلی است. در این روش، انتخاب حلال مناسب بسیار مهم است. برخی از حلال‌های آلی رایج عبارت از دی‌متیل فرمامید (DMF)، استون، دی‌اتیل فرمامید، متانول، استونیتریل و اتانول هستند. سه جزء ضروری در سنتز حلال‌گرمایی را لیگاند آلی، نمک فلز و حلال تشکیل می‌دهند. واکنش معمولاً در دمایی بیش از دمای جوش حلال انجام می‌شود. در مطالعه نوعی چارچوب فلزی-آلی برپایه مس با روش حلال‌گرمایی با استفاده از آمین و تری‌فلوئورومتیل عامل‌دار (لیگاند) و نمک مس، $Cu(NO_3)_2.H_2O$ در نسبت معادل ۱:۳ در دمای ۹۰ °C به مدت ۴۸ h رشد داده شد. در این سنتز آب و حلال N,N-DMF استفاده‌شده است. پس از سردشدن نمونه، Cu-MOF و کامپوزیت گرافن اکسید کاهش‌یافته (rGO) ازطریق فن اختلاط فراصوت به‌دست آمد که به‌عنوان ابرخازن برپایه چارچوب فلزی-آلی مس استفاده می‌شود [۱۹].

کاربردهای MOFها

چارچوب‌های فلزی-آلی به‌دلیل ویژگی‌های ساختاری منحصربه‌فردی چون مساحت سطح زیاد و ساختار متخلخل منظم در مواردی نظیر انرژی پاک، ذخیره‌سازی گازهایی مانند هیدروژن و متان به‌عنوان جاذب‌های پرظرفیت در جداسازی، غشاها، دستگاه‌های لایه‌نازک، دارورسانی [۴]، پایش (حسگر) [۵]، تصفیه آب [۶]، کاتالیز و تصویربرداری زیست‌پزشکی استفاده می‌شوند [۷]. در ادامه به تعدادی از کاربردهای متداول این مواد پرداخته می‌شود.

کاتالیز

چارچوب‌های فلزی-آلی به‌دلیل ویژگی‌های گوناگون در کاربردهای کاتالیز استفاده می‌شوند. از جمله این ویژگی‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۲۰]:

- سطح داخلی و چگالی مواضع فعال زیاد برای دستیابی به واکنش کاتالیزی پرسرعت؛
- فرصت‌هایی برای سنتز و اصلاح پس‌سنتزی با گروه‌های کاتالیزی مکمل، امکان استفاده از کاتالیزگر دومنظوره یا تناوبی؛
- امکان طراحی ساختار منافذ چارچوب‌ها؛

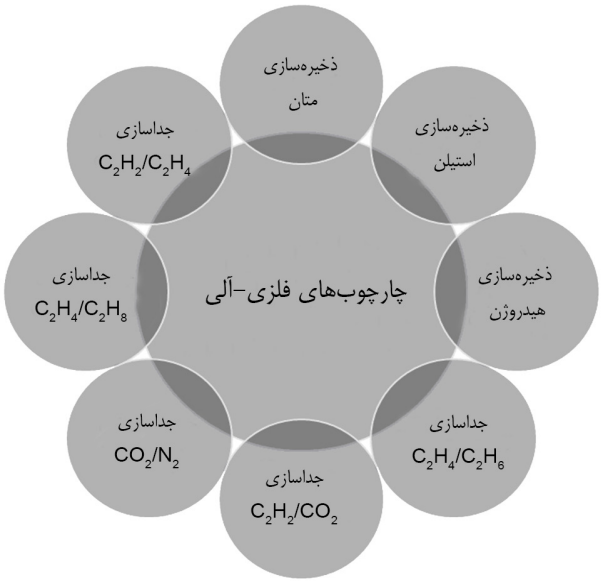
– دارابودن منافذ به اندازه کافی بزرگ برای انتقال سریع مولکول‌های بزرگ واکنش‌دهنده و محصول؛

– آثار محصورکردن برای تثبیت گونه‌های کاتالیزی و قرارگیری انواع مختلف گروه‌های کاتالیزی در کنار یکدیگر.

چارچوب‌های فلزی-آلی به سه حالت با موضع فعال فلزی، با گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر و به‌صورت زمینه میزبان یا حفره‌های واکنش‌پذیر نانومتری در واکنش‌های کاتالیزی استفاده می‌شوند [۲۱]. از میان این موارد، دسته سوم کاربردی‌تر است. در دسته سوم، هیچ کدام از اجزای ساختار به‌طور مستقیم درگیر فعالیت کاتالیزی نیستند. در این دسته از MOFها، سامانه متخلخل فضای فیزیکی برای انجام واکنش ایجاد می‌کند که واکنش کاتالیزی در آن رخ می‌دهد (حفره‌های واکنش‌پذیر نانومتری) یا به شکل قفسی عمل می‌کند که ماده کاتالیزی در آن قرار می‌گیرد (زمینه میزبان) [۲۱]. برای مثال، در مطالعه‌ای Li و همکاران [۲۲] اکسیدهای فلزی را در کانال‌های چارچوب فلزی-آلی قرار دادند و به‌عنوان کاتالیزگر در سامانه‌های کاتالیزی اکسایش کربن مونوکسید استفاده کردند. نانوذرات Co_3O_4 از نیترات کبالت سنتز و به‌طور یکنواخت در منافذ ZIF-8 پراکنده شدند. ZIF-8 از یون‌های روی و لیگاندهای ایمیدازولات تشکیل شده است. این چارچوب منحصربه‌فرد، تخلخل یکنواخت و نوعی پایداری شیمیایی و گرمایی استثنایی دارد. این نوع چارچوب فلزی-آلی دارای پایداری نسبتاً زیاد و منافذ بزرگ (۱۱/٦ Å) است. اکسید فلزی Co_3O_4 فعالیت کاتالیزی زیادی در اکسایش CO و سرعت واکنش زیاد ۵۸/۲ mmol/g.h در ۷۰ °C را نشان داد.

ذخیره و جداسازی گاز

از دیرباز بسیاری از مواد رایج مانند زغال چوب، زئولیت‌ها و سرامیک‌ها به‌عنوان محیط متخلخل برای جاذب‌ها استفاده می‌شدند. امروزه انواع جدیدی از جاذب‌های متخلخل از جمله چارچوب‌های فلزی-آلی، آلی-کووالانسی (COFs) و آلی-پیوند هیدروژنی (HOFs) توسعه یافته‌اند. هر یک از این چارچوب‌ها، ظرفیت ذخیره‌سازی و بازده جداسازی زیاد را نشان می‌دهند. در این میان چارچوب‌های فلزی-آلی به‌دلیل تخلخل فوق‌العاده زیاد با مساحت سطح ۱۰۰ m^2/g تا ۱۰۰۰۰ m^2/g، اندازه حفره تنظیم‌پذیر از ۳ Å تا ۱۰۰ Å و پایداری گرمایی زیاد (تا ۵۰۰ °C) برای ذخیره و جداسازی گازها بسیار مناسب‌اند. در اواخر دهه ۱۹۹۰، ایجاد تخلخل دائمی در MOFها محقق شد. پیشینه اولین تلاش‌ها برای استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی در ذخیره‌سازی گاز سوخت به سال ۱۹۹۷ (برای متان)



شکل ٤- کاربردهای چارچوب فلزی-آلی در ذخیره و جداسازی گازها [۲۳].

بازمی‌گردد. درپی آن، سامانه‌های جذب مشابهی در سال ۲۰۰۳ برای ذخیره‌سازی هیدروژن و در سال ۲۰۰۵ برای ذخیره‌سازی استیلن استفاده شدند. در جداسازی و ذخیره‌سازی گاز، چارچوب‌های فلزی-آلی عملکرد برتری نسبت به زئولیت‌ها و کربن متخلخل نشان داده‌اند. وجود هم‌زمان ویژگی‌هایی چون توزیع اندازه منافذ بسیار یکنواخت و تنظیم‌پذیر برای جداسازی گازها بسیار مطلوب است. در شکل ٤، مجموعه‌ای از کاربردهای MOFها در ذخیره و جداسازی گازها نشان داده شده است [۲۳].

غشاهای برپایه MOFها

استفاده گسترده از چارچوب‌های فلزی-آلی در جداسازی کار دشواری است، چرا که این چارچوب‌ها به‌طور معمول به‌شکل پودرهای میکروبلوری یا بلورهای زیر میلی‌متر یافت می‌شوند. بنابراین، به‌منظور بهینه‌سازی، دسته بزرگی از غشاهای بر پایه MOFها طراحی شده است. این غشاها به دو دسته غشاهای پیوسته و غشاهای ماتریس مختلط (MMMs) تقسیم می‌شوند [۲٤].

غشاهای پیوسته برپایه MOFها، دسته‌ای از غشاهای رشد پیوسته هستند که عمدتاً با رشد بی‌وقفه لایه‌های چندبلوری روی بسترها تهیه می‌شوند. بسترهایی که از لایه‌های گزینشی چارچوب فلزی-آلی پشتیبانی می‌کنند، معمولاً غیرآلی هستند. اخیراً تلاش‌هایی برای رسوب‌دهی لایه‌های چارچوب فلزی-آلی روی بسترهای آلی نیز انجام شده است. در این نوع از غشاها، لایه‌های پیوسته MOFها نسبت به خوراک ورودی متفاوت، به‌طور گزینشی عمل می‌کنند،

چرا که منافذ چارچوب‌ها تنها کانال ورودی به لایه‌ها هستند. بستر نیز به‌عنوان تکیه‌گاه، استحکام مکانیکی را برای لایه‌های چارچوب فراهم می‌سازد [۲۴].

در جداسازی و تبخیر گاز، سازوکار محلول-نفوذ در نفوذپذیری انتقال و گزینش‌پذیری مولکول‌ها در سراسر غشا نقش دارد. به‌طور خاص، دو عامل حلالیت و میزان نفوذ نقش مهمی در جداسازی و تبخیر گاز دارند. حلالیت مولکول هدف، به برهم‌کنش آن با مواد غشایی بستگی دارد. در حالی که اندازه مولکول هدف، با توجه به اندازه پنجره و منافذ چارچوب فلزی-آلی، میزان نفوذ آن را تعیین می‌کند. بنابراین، جداسازی می‌تواند برمبنای حلالیت یا براساس نفوذ صورت گیرد [۲۴].

حلالیت مولکول‌های گاز یا مایع ارتباط نزدیکی با تعادل بین مولکول‌های گاز یا مایع و چارچوب فلزی-آلی دارد. بنابراین، گزینش‌پذیری جاذب و ظرفیت جذب چارچوب نقش محوری در جداسازی‌های مبتنی بر حلالیت ایفا می‌کند. در این حالت، ماده غشا ترجیحاً مولکول مدنظر را جذب می‌کند، در حالی که اندازه پنجره چارچوب فلزی-آلی بزرگ‌تر از قطر جنبشی همه مولکول‌های گاز یا مایع است. اگر قابلیت دفع مولکول‌های هدف در پایین‌دست به اندازه کافی ایده‌آل باشد تا انتشار سریع‌تر مولکول مدنظر را امکان‌پذیر سازد، جداسازی خوبی حاصل می‌شود. با این حال، سازوکار حلالیت مولکول‌های گاز یا مایع بر غشای چارچوب فلزی-آلی پیچیده است، زیرا رقابت بین مواضع جذب محدود و همچنین قابلیت‌های بالقوه برهم‌کنش متقابل جذب وجود دارد [۲۴].

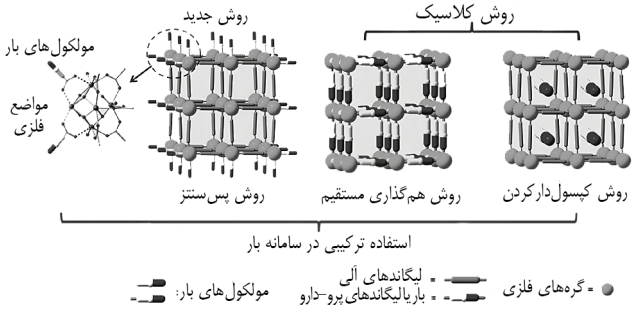
در جداسازی برپایه نفوذ، ساختارهای منافذ منحصربه‌فرد (اندازه‌های پنجره و منافذ) چارچوب‌ها عملکرد جداسازی را تعیین می‌کنند. در این شرایط، اندازه پنجره چارچوب بین مولکول هدف و مولکول دیگر قرار می‌گیرد. مولکول مدنظر می‌تواند از کانال‌های فراهم‌شده به‌وسیله چارچوب فلزی-آلی عبور کند، در حالی که مولکول دیگر خارج از منافذ، مسدود می‌شود [۲۴].

غشاهای ماتریس مختلط نیز انتخاب مناسبی برای جداسازی گازها هستند [۲۵]. این نوع از غشاها از ادغام یک فاز جامد در ماتریس پلیمری پیوسته به‌وجود می‌آیند [۲۶]. در غشاهای پلیمری تعادلی میان گزینش‌پذیری و نفوذپذیری گاز برقرار بوده که نامطلوب است. غشاهای ماتریس مختلط سنتزشده با افزودن نانوپرکننده‌های متخلخل به ماتریس‌های پلیمری، می‌توانند افزایش هم‌زمان گزینش‌پذیری و نفوذپذیری را فراهم کنند. در میان پرکننده‌های متخلخل مختلف، چارچوب‌های فلزی-آلی اخیراً به‌عنوان ماده پرکننده مناسب برای ساخت غشاهای ماتریس مختلط شناخته شده‌اند. تاکنون تعداد زیادی چارچوب فلزی-آلی برای کاربردهای مختلف توسعه یافته‌اند، اما تعداد اندکی از آن‌ها برای پرکردن غشاهای ماتریس مختلط مناسب‌اند. از جمله آن‌ها می‌توان به HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology)، چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازول (ZIFs)، MILs (Materials Institute Lavoisier)، MOF-74 و UiO-66 (University of Oslo) اشاره کرد که به‌دلیل تخلخل تنظیم‌پذیر، گزینش‌پذیری و نفوذپذیری گاز، حلالیت و برهم‌کنش‌های قوی با ماتریس پلیمری، مواد ایده‌آلی برای افزایش عملکرد غشا هستند. در HKUST-1، بنزن-۱،۳،۵-تری‌کربوکسیلات به‌عنوان لیگاند آلی و معمولاً یون مس به‌عنوان مراکز فلزی استفاده می‌شود. ZIFها از اتصال‌دهنده‌های ایمیدازولات ($C_3H_3N_2^-$) و یون‌های فلزی (Cu، Fe و Zn) با ساختارهای شبیه به زئولیت‌های آلومینوسیلیکات معمولی تشکیل شده‌اند. مواد MIL، نمک‌های کربوکسیلات متخلخل فلزی هستند که از کاتیون‌های فلزی سه‌ظرفیتی مختلف و لیگاندهای کربوکسیلیک اسید با منافذ بزرگ و تخلخل دائمی تشکیل شده‌اند. MOF-74 نوعی ماده لانه‌زنبوری با اندازه منافذ حدود ۱۲ nm است که از ترکیب یون‌های فلزی دوظرفیتی و اسید ۲،۵-دی‌هیدروکسی ترفتالیک تشکیل می‌شود. چارچوب‌های UiO، مواد متخلخل سه‌بعدی هستند که با Zr^{4+} و لیگاندهای دی‌کربوکسیلیک اسید با طول‌های متفاوت ساخته می‌شوند. از جمله کاربردهای این غشاها می‌توان به جداسازی‌های گاز کربن دی‌اکسید اشاره کرد [۲۷].

دارورسانی

طی دهه گذشته، استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی در کاربردهای زیست‌پزشکی به‌دلیل تنظیم‌پذیری، مساحت سطح و ظرفیت بارگذاری زیاد گسترش یافته است. کاربرد چارچوب‌های فلزی-آلی، به‌طور ویژه در دارورسانی در حال بررسی است. در ابتدا از چارچوب‌های فلزی-آلی برای دارورسانی با مولکول‌های کوچک‌تر استفاده می‌شد. با این حال، مطالعات اخیر درباره کاربردهای رهایش درشت‌مولکول‌هایی چون پروتئین‌ها و نوکلئیک اسیدها متمرکز شده‌اند [۲۸].

چارچوب‌های فلزی-آلی اصولاً به‌دلیل ظرفیت استثنایی بارگیری به‌عنوان مواد حامل برای دارورسانی جذاب هستند. بارگذاری دارو با خواص فیزیکی چارچوب فلزی-آلی (یعنی اندازه منافذ، مساحت سطح، حجم خالی و دینامیک ساختار) کنترل می‌شود.



شکل ۵- راهبردهای بارگذاری محموله بر چارچوب‌های فلزی-آلی، از راست به چپ: روش‌های کپسول‌دارکردن، هم‌گذاری مستقیم و پس‌سنتز. تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیون بین مولکول‌های محموله و مواضع فلزی غیراشباع یا محل عیوب لیگاند در روش پس‌سنتز برای برجسته‌سازی با خطوط نقطه‌گذاری‌شده نشان داده شده است [۲۹].

منافذ و حجم‌های خالی با اندازه‌های متغیر می‌توانند برای بارگذاری استفاده شوند. بارگذاری متوالی و به‌ترتیب اندازه دارو (ابتدا بزرگ‌ترین)، به چند دارو قابلیت آن را می‌دهند تا در یک ساختار واحد بارگذاری شوند [۲۸].

به‌طور کلی، بارگذاری (تک‌بار) بر چارچوب‌های فلزی-آلی براساس مکان و اثر محموله‌ها و تعاملات میزبان و مهمان، به سه روش تقسیم‌بندی می‌شود (شکل ۵) [۲۹]. در روش کپسول‌دارکردن، محموله‌ها ازطریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی در منافذ یا کانال‌های چارچوب فلزی-آلی قرار می‌گیرند و تغییری در ساختار چارچوب ایجاد نمی‌کنند. در روش سرهم‌بندی مستقیم، بارها به‌عنوان لیگاند به‌کار گرفته می‌شوند تا در تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیون با چارچوب فلزی-آلی مشارکت داشته باشند. در راهبرد پس‌سنتز محموله‌ها بر سطح، مکان‌های غیراشباع یا معیوب فلزی قرار می‌گیرند و ازطریق تشکیل پیوندهای کوئوردینانس و کووالانسی میان گره‌های فلزی یا پیونددهنده آلی و محموله‌ها بر پیوندهای چارچوب‌های فلزی-آلی پس‌سنتزشده عمل می‌کنند. پس از بارگیری محموله، ساختار، اندازه و شکل‌شناسی نانوحامل‌ها به‌خوبی حفظ می‌شود [۲۹].

مجموعه گسترده‌ای از مولکول‌های دارویی آب‌دوست، آب‌گریز و دومحیط‌دوست ازطریق کپسول‌دارکردن، در چارچوب‌های فلزی-آلی قرار گرفته‌اند. در این زمینه قالب‌های مختلفی از چارچوب‌های فلزی-آلی مانند ZIF، UiO، HKUST و MIL استفاده شده است. از جمله چارچوب‌های فلزی-آلی بررسی‌شده می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- MIL-53 (Fe)، از پیوندهای یک‌بعدی -Fe-O-O-Fe-O-Fe- با پل‌های ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلات ساخته شده و منافذ آن تنها در مجاورت مولکول‌های مهمان باز می‌شود. برخلاف سایر MOFها سطح ویژه زیادی ندارد.
- MOF-74 (Fe)؛
- MOF-74 (Zn)؛
- MIL-101 (Cr)، از خوشه‌های هشت‌وجهی کروم (III) سه‌گانه تشکیل شده و با ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلات‌ها به هم متصل شده‌اند که به ایجاد ساختار سه‌بعدی بسیار متخلخل منجر می‌شود.
- MIL-100 (Fe)، از پیونددهنده آلی تریمزیک اسید (بنزن-۵،۳،۱-تری‌کربوکسیلیک اسید) و خوشه‌های فلزی Fe-O تشکیل شده است.
- نانو MOF MIL-89 از واحدهای ساختاری فلزی متشکل از خوشه‌های آهنی و پیونددهنده آلی موکونیک اسید ترانس-ترانس به‌عنوان لیگاند آلی تشکیل شده است.
- NH_2-MIL-101(Fe)، از ۲-آمینوبنزن اسید دی‌کربوکسیلیک (H_2BDC-NH_2) و یون‌های آهن تشکیل شده است.
- UiO-66، از خوشه‌های $[Zr_6O_4(OH)_4]$ با پایه‌های ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید تشکیل شده است.
- ZIF-8، از یون‌های روی و لیگاندهای ایمیدازولات تشکیل شده است. این چارچوب منحصربه‌فرد، تخلخل یکنواخت و نوعی پایداری شیمیایی و گرمایی استثنایی را فراهم می‌کند.

چارچوب‌های فلزی-آلی بررسی‌شده دارای پایداری‌های مختلف در محیط‌های زیستی هستند [۳۰]. پارامترهای مختلفی مانند pH، بافر بهینه، اندازه نانوذرات و سازگاری سطح، افزون بر رویکردهای تحلیلی و روش‌شناسی مناسب برای کنترل پایداری چارچوب‌های فلزی-آلی، بسیار مهم هستند [۳۰].

نتیجه‌گیری

- چارچوب‌های فلزی-آلی از پیونددهی واحدهای معدنی و فلزی تشکیل می‌شوند. در این مواد یون‌ها و خوشه‌های فلزی به‌عنوان گره‌های شبکه و مولکول‌های آلی به‌عنوان لیگاندها (اتصال‌دهنده) به‌کار می‌روند.
- از جمله روش‌های سنتز این مواد می‌توان به روش حلال‌گرمایی، تبخیر آهسته، الکتروشیمیایی و ریزموج اشاره کرد که از این بین، روش حلال‌گرمایی، متداول‌تر است.

- وجود خواصی چون تخلخل زیاد، چگالی کم، تنظیم‌پذیری، مساحت سطح زیاد و همچنین قابلیت استفاده از MOFها به‌عنوان مواد میزبان به تبدیل آن‌ها به موادی بسیار کاربردی منجر می‌شود.
- چارچوب‌های فلزی-آلی در مواردی مانند ذخیره و جداسازی گازها، کاتالیزگرها، دارورسانی و حسگرها استفاده می‌شوند.
- تنوع و انعطاف‌پذیری زیاد MOFها، سبب سنتز تعداد زیادی از چارچوب‌های فلزی-آلی با لیگاندها و گره‌های مختلف می‌شود که مهندسی و تنظیم ویژگی‌های ساختاری نظیر حفره‌ها و کانال‌ها را در جهت بهره‌برداری از اهداف کاربردی برای متخصصان ممکن می‌سازد.

مراجع

1. Kirchon A., Feng L., Drake H.F., Joseph E.A., and Zhou H.C., From Fundamentals to Applications: A Toolbox for Robust and Multifunctional MOF Materials, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 8611-8638, 2018.
2. Ghaedi M., *Adsorption: Fundamental Processes and Applications*, Academic, USA, 279-387, 2021.
3. Yu J., Jaroniec M., and Jiang C., *Surface Science of Photocatalysis*, Academic, USA, 541-579, 2020.
4. Lazaro I.A. and Forgan R.S., Application of Zirconium MOFs in Drug Delivery and Biomedicine, *Coordin. Chem. Rev.*, **380**, 230–259, 2019.
5. Zhang Y., Yuan S., Day G., Wang X., Yang X., and Zhou H.C., Luminescent Sensors Based on Metal-Organic Frameworks, *Coordin. Chem. Rev.*, **354**, 28–45, 2018.
6. Drout R.J., Robison L., Chen Z., Islamoglu T., and Farha O.K., Zirconium Metal–Organic Frameworks for Organic Pollutant Adsorption, *Trends Chem.*, **1**, 304–317, 2019.
7. Zhou H.C., Long J.R., and Yaghi O.M., Introduction to Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, **112**, 673–674, 2012.
8. Jiao L., Seow J.Y.R., Skinner W.S., Wang Z.U., and Jiang H.L., Metal–Organic Frameworks: Structures and Functional Applications, *Mater. Today*, **27**, 43-68, 2019.
9. Butova V.V.E., Soldatov M.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., and Lamberti C., Metal-Organic Frameworks: Structure, Properties, Methods of Synthesis and Characterization, *Russ. Chem. Rev.*, **85**, 280-307, 2016.
10. Ahmadi M., Ayyoubzadeh S.M., Ghorbani-Bidkorbeh F., Shahhosseini S., Dadashzadeh S., Asadian E. et al., An Investigation of Affecting Factors on MOF Characteristics for Biomedical Applications: A Systematic Review, *Heliyon*, **7**, 1-12, 2021.
11. McHugh L.N. and Bennett T.D., Introducing Porosity into Metal–Organic Framework Glasses, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 19552-19559, 2022.
12. Baumann A.E., Burns D.A., Liu B., and Thoi V.S., Metal-Organic Framework Functionalization and Design Strategies for Advanced Electrochemical Energy Storage Devices, *Commun. Chem.*, **2**, 86, 2019.
13. Alhumaimess M.S., Metal–Organic Frameworks and Their Catalytic Applications, *J. Saudi Chem. Soc.*, **24**, 461-473, 2020.
14. Chang Z., Recent Progress in Host–Guest Metal–Organic Frameworks: Construction and Emergent Properties, *Coordin. Chem. Rev.*, **476**, 214921, 2023.
15. Mejuto J.C. and Simal-Gandara J., Host–Guest Complexes, *Int. J. Mol. Sci.*, **23**, 15730, 2022.
16. Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., and Su C.Y., Applications of Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Supramolecular Catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 6011-6061, 2014.
17. Raptopoulou C.P., Metal-Organic Frameworks: Synthetic Methods and Potential Applications, *Materials*, **14**, 310, 2021.
18. Das S. and Dhara S., *Chemical Solution Synthesis for Materials Design and Thin Film Device Applications*, Elsevier, USA, 79-117, 2021.
19. Gupta R.K., Nguyen T.A., and Yasin G., *Metal-Organic Framework-Based Nanomaterials for Energy Conversion and Storage*, Elsevier, USA, 11-33, 2022.
20. Yang D. and Gates B.C., Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research, *ACS Catal.*, **9**, 1779−1798, 2019.
21. Soleimani H., Meftahi M., and Nikfarjam R., Metal-Organic FrameWorks (MOFs) as a New Generation of Heterogeneous Catalysts and Investigating the Catalytic Effect of These Compounds in the Oxidation of Alkanes, Alcohols and Organic Sulfides (Persian), *The 1st National Conference on the Future of Engineering and Technology*, University of Science and Culture, Iran, Tehran, 17 March, 2015.
22. Wang W., Li Y., Zhang R., He D., Liu H., and Liao S., Metal-Organic Framework as a Host for Synthesis of Nanoscale Co_3O_4 as an Active Catalyst for CO Oxidation, *Catal. Commun.*, **12**, 875–879, 2011.
23. Li H., Li L., Lin R.B., Zhou W., Zhang Z., Xiang S. et al., Porous Metal-Organic Frameworks for Gas Storage and Separation: Status and Challenges, *EnergyChem*, **1**, 100006, 2019.
24. Xu X., Hartanto Y., Zheng J., and Luis P., Recent Advances

in Continuous MOF Membranes for Gas Separation and Pervaporation, *Membranes*, **12**, 1205, 2022.
25. Daglar H., Aydin S., and Keskin S., MOF-based MMMs Breaking the Upper Bounds of Polymers for a Large Variety of Gas Separations, *Sep. Purif. Technol.*, **281**, 119811, 2022.
26. Gude G., *Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook*, Elsevier, USA, 107-156, 2018.
27. Muthukumaraswamy Rangaraj V., Wahab M.A., Reddy K.S.K., Kakosimos G., Abdalla O., Favvas E.P. et al., Metal Organic Framework—Based Mixed Matrix Membranes for Carbon Dioxide Separation: Recent Advances and Future Directions, *Front. Chem.*, **8**, 534, 2020.
28. Lawson H.D., Walton S.P., and Chan C., Metal–Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective, *ACS Appl. Mater. Int.*, **13**, 7004−7020, 2021.
29. Wang L., Zheng M., and Xie Z., Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Drug Delivery: A Conventional Platform with New Promise, *J. Mater. Chem. B*, **6**, 707-717, 2017.
30. Maranescu B. and Visa A., Applications of Metal-Organic Frameworks as Drug Delivery Systems, *Int. J. Mol. Sci.*, **23**, 4458, 2022.