

مروری بر روش‌های پسانتزی در چارچوب‌های فلز - آلی (MOF)

بیتا سلیمانی، مهدی نیکنام شاهرک*، محبوبه قهرمانی نژاد

گروه مهندسی شیمی - دانشکده مهندسی - دانشگاه مهندسی فناوری‌های نوین قوچان - قوچان

دریافت: 94/9/6 پذیرش: 95/10/8

چکیده

مطالعات نشان می‌دهد چارچوب‌های فلز - آلی (MOFها) به عنوان دسته‌ی جدیدی از مواد نانو متخلخل پیشرفته کاربردهای وسیعی خصوصاً در زمینه‌ی فرایندهای جذب و جداسازی دارا می‌باشند. چارچوب‌های فلز - آلی از اتصال کلاسترهای فلزی به عنوان مراکز کوئوردیناسیون و لیگاندهای آلی به عنوان اتصال‌دهنده یون‌های فلزی تشکیل شده‌اند. این ترکیبات دارای خواص فیزیکی و شیمیایی خاص و منحصر به فردی هستند. روش‌های اصلاح پسانتزی یک روش راهبردی برای ایجاد MOFهای عامل‌دار شده و همچنین روشی موثر برای تغییر ماهیت حفره‌های MOF با ایجاد حفره‌هایی با حساسیت بالا و با قابلیت کاربرد در زمینه خاص می‌باشد. در این مقاله ضمن معرفی کامل چهار دسته عمده از انواع روش‌های اصلاح پسانتزی یعنی کووالانسی، داتیو، غیرآلی و یونی، مزایا و معایب هر روش و همچنین به بررسی برخی از گروه‌های عاملی مورد استفاده در اصلاح پسانتزی چارچوب‌های فلز - آلی به همراه کاربردهای مختلف هر یک پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: چارچوب‌های فلز - آلی، اصلاح چارچوب‌های فلز - آلی، اصلاح پسانتزی، دی‌اکسیدکربن

مقدمه

با معرفی نوع جدیدی از مواد متخلخل با نام چارچوب‌های فلز - آلی ($MOFs^1$) یا پلیمرهای کوئوردیناسیون متخلخل ($PCPs^2$) در زمینه‌ی شیمی متخلخل، تحقیقات بسیاری در این زمینه آغاز شده است. چارچوب‌های فلز - آلی از اتصال یون‌های فلزی کوچک به لیگاندهای آلی 3 (خصوصاً لیگاندهای کربوکسیلات و ایمیدازولات) ایجاد می‌گردد که دارای خواص و ویژگی‌های بی‌نظیری مانند مساحت سطح داخلی بالا، حفرات منظم (میکرو و مزو)، دانسیته پایین، استحکام شیمیایی و مکانیکی بالا، ظرفیت جذب و ذخیره‌سازی

*M.Niknam.Sh@qiet.ac.ir

¹Metal Organic Framework

²Porous coordination polymers

³Organic ligand

بالا و همچنین قابلیت انتخاب پذیر را سبب می‌گردد [1-2]. ویژگی‌های مذکور سبب می‌شود، چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs)، دارای کاربردهای متنوعی در زمینه‌های ذخیره‌سازی، جذب و جداسازی گازها، لومینسانس¹، بیوتکنولوژی، کاتالیست و انتقال باشند [3-6].

تلاش‌های پی‌درپی محققان حاکی از آن است که می‌توان خواص MOFها را پس از سنتز این ترکیبات بهبود بخشید. عامل‌دار کردن شیمیایی MOFها، به شیوه‌ای خاص، باعث می‌شود تا خواص آنها به دلیل اصلاح سطح آنها قابل کنترل شود. اصلاح پس‌اسنتزی (PSM)² این ترکیبات، یک روش راهبردی برای ایجاد MOFهای عامل‌دار و رسیدن به یک ترکیب متخلخل ایده‌آل است. در این روش، معمولاً بخش آلی MOF (لینکر) با واکنش‌های شیمیایی تغییر می‌یابد، که این تغییر در نهایت منجر به ایجاد یک چارچوب جدید با خواص متفاوت می‌گردد.

روش اصلاح پس‌اسنتزی برای عامل‌دار کردن سطح MOFها از اهمیت خاصی برخوردار است؛ زیرا لیگندهای آلی به دلیل ناپایداری در شرایط مختلف سنتزی (مانند هیدروترمال³)، حلالیت کم و امکان کوئوردینه شدن به یون‌های فلزی قادر به دربرداشتن گروه‌های عاملی نیستند؛ و یا اینکه تهیه چنین ساختارهایی با چنین گروه‌های عاملی از ابتدای واکنش دشوار یا غیرممکن است [30]. در این استراتژی ماهیت حفره‌های MOFها پس از سنتز تغییر خواهند کرد و بدین ترتیب حفره‌هایی با حساسیت بالا در اختیار مولکول‌های مهمان قرار می‌گیرند.

نوع پیوند شیمیایی که در حین روش پس‌اسنتزی شکسته و یا ایجاد می‌شود، هریک از این روش‌ها را متمایز می‌کند. شاید بزرگترین مزیت روش پس‌اسنتزی، امکان به کارگیری ترکیبی از استراتژی‌ها (شامل روش‌های استاندارد پیش‌سنتزی) برای رسیدن به موادی با پیچیدگی‌های زیاد و گروه‌های عاملی متنوع است. به علاوه برای رسیدن به تبدیل شیمیایی مورد نظر، حائز اهمیت است که ساختار اصلی چارچوب دستخوش تغییر نگردد [30].

نگرش اصلاح ترکیبات متخلخل نخستین بار توسط هاسکینز و رابسون در سال 1990 ارائه شد [7]. این دانشمندان با ساخت چارچوب‌های جامد بوسیله کئوردیناسیون لیگندهای چند دندانه به فلزات، چارچوب‌هایی با فضایی ویژه را طراحی کردند. در سال 1999 و 2000 اولین گزارش از گروه لی، کیم و ویلیام⁴ مبنی بر سنتز ماده متخلخل آلی-فلزی هموکایرال جهت کاربرد در زمینه جداسازی و کاتالیست به چاپ رسید [8-9]. در سال 2007 نیز کوهن و وانگ اصلاح پس‌اسنتزی چارچوب‌های فلز-آلی را بر مبنای شباهت موجود در اصلاح پسا انتقالی پروتئین‌ها، انجام دادند [10].

در تحقیق حاضر ضمن دسته‌بندی روش‌های اصلاح پس‌اسنتزی به چهار روش اصلی اصلاح پس‌اسنتزی کووالانسی، داتیو، غیرآلی و یونی، مقایسه‌ای بین انواع روش‌ها پرداخته شده است. سپس با معرفی انواع

¹ Luminescence

² Post synthetic modification

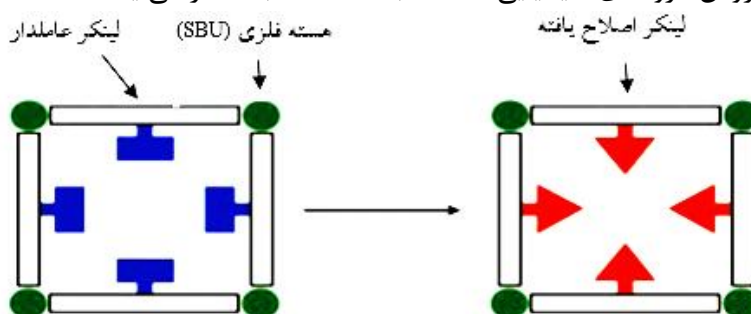
³ Hydrothermal

⁴ Lee, Kim & Viliam

گروه‌های عاملی به کار رفته در روش‌های اصلاح پسانتزی به کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی اصلاح یافته در حوزه‌های مختلف پرداخته خواهد شد.

1- اصلاح پسانتزی کووالانسی

اصلاح پسانتزی کووالانسی به صورت استفاده از یک واکنش‌گر برای اصلاح یک جزء MOF در روش پسانتزی ناهمگن¹ برای تشکیل پیوند کووالانسی جدید معرفی می‌شود (شکل 1). هدف از PSM کووالانسی معمولاً اتصال دهنده آلی MOF است. اما مثال‌هایی از این اصلاح برای واحدهای ساختاری ثانویه (SBU) هم گزارش شده است. تا به امروز در میان روش‌های مختلف پسانتزی، PSM کووالانسی بیشترین حجم توجه را به خود معطوف کرده است. این روش هم‌چنین اولین روش پسانتزی بود که برای MOFها تعریف شد و همان‌طور که در ادامه به آن اشاره خواهد شد به عنوان یک روش سودمند و تطبیق‌پذیر برای افزودن گروه‌های شیمیایی مختلف به MOFها، به شمار می‌آید [30].



شکل 1. نمایی از اصلاح پسانتزی کووالانسی [10]

1-1- اصلاح پسانتزی کووالانسی در MOFهای دارای آمین

ویژگی بی‌نظیر شکنندگی ذاتی MOF²ها این اجازه را می‌دهد تا گروه‌های عاملی مختلف برای پیوند با MOFها انتخاب شوند. از میان گروه‌های عاملی مختلف، گروه آمین³ به سادگی در MOFها، معرفی و سنتز می‌گردد. تقریباً همه مطالعات مربوط به مواد MOF جدید دارای آمین، احتمال انجام PSM را در این مواد نشان داده و یا پیشنهاد کرده‌اند. اصلاح پسانتزی گروه آمین معمولاً برای MOFهایی با لینکر 2-آمینو-1و4-بنزن دی کربوکسیلات (BDC-NH_2)⁴ به کار می‌رود. اولین واکنش گزارش شده، مربوط به جاذب IRMOF-3 با فرمول شیمیایی $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc-NH}_2)_3]$ می‌باشد [10]. محققان نخستین بررسی را بر روی MOFهایی بر پایه فلز روی (Zn) آغاز و سپس به بررسی MOFها بر پایه‌ی سایر عناصر نظیر آلومینیوم (Al)، آهن (Fe)، ایندیم (In)، کرم (Cr) و گادولینیم (Gd) پرداختند [10].

¹ روش پسانتزی تحت شرایط ناهمگن

² intrinsic fragility

³ Amine group

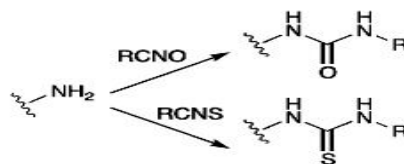
⁴ 2-Amino-1,4-Benzene dicarboxylate

1-1-1- اصلاح پساسنتزی (PSM) کووالانسی MOFها با تبدیل آمین به آمید

تبدیل آمین¹ به آمید² یکی از واکنش‌های پساسنتزی است که در شیمی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. این واکنش بین MOFها با انیدرید اسید در حلال‌های کلروفرم یا دی‌کلرو متان در دمای اتاق انجام می‌پذیرد [10]. مادرو و همکارانش³ برای نخستین بار در سال 2012 اصلاح پساسنتزی گروه عاملی آزو⁴ را گزارش نمودند. واکنش Cr-MIL-101-NH₂ با واکنش دهنده‌های p- فنیل ازوبنزیل کلراید و 4-(فنیل ازو-)- فنیل ایزو سیانات انجام پذیرفته است که به ترتیب منجر به تولید ترکیبات Cr-MIL-101_urea و Cr-MIL-101_amide می‌گردد. ایزومراسیون سیس/ترانس ترکیبات تولید شده به وسیله‌ی اسپکتروسکوپی-UV⁵ Vis⁵ تعیین گردیده است. همچنین تکنیک‌های XRD⁶، IR⁷ و NMR⁸ جهت تایید اصلاحات صورت گرفته به کار رفته است. نتایج، بهبود خاصیت جذب متان ناشی از تغییر ساختار محسوس در اثر ایزومراسیون⁹ سیس/ترانس را نشان می‌دهد [11].

1-1-2- اصلاح پساسنتزی (PSM) کووالانسی MOFها با تبدیل آمین به (تیو) اوره

شکل 2 واکنش بین گروه آمین با ایزوسیانات و ایزوتیوسیانات را نشان می‌دهد، محصول نهایی اوره و تیواوره می‌باشد [10].



شکل 2. واکنش تولید اوره و تیواوره [10]

کاستا و همکارانش¹⁰ اولین واکنش بین MOF-NH₂ و ایزوسیانات را با حفظ ساختار سه بعدی گزارش دادند. آنها با انجام واکنش بین MOF-LIC-1 (شکل 3) و اتیل ایزو سیانات اصلاح مربوطه را انجام دادند. در اثر واکنش بین لیگاند [Gd₂ (bdc-NH₂)₃(DMF)₄] و اتیل ایزو سیانات طی مدت زمان یک ساعت و در دمای 120°C، گروه عاملی اتیل اوره همراه با تغییر رنگ از زرد به نارنجی ایجاد می‌گردد. هیدرولیز اتیل اوره با بخار آب اتمسفر، گروه عاملی اورتان¹¹ را در اتیل فرم آمید (bdc-NHCO₂H) تولید می‌کند. پس از آن

¹ Amine

² Amide

³ Modrow et al

⁴ Azo functional group

⁵ Ultraviolet-visible spectroscopy

⁶ X ray diffraction

⁷ Infrared spectroscopy

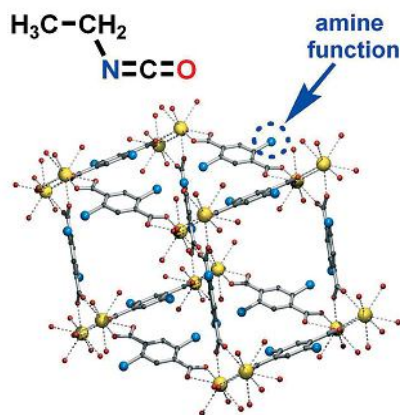
⁸ Nuclear Magnetic Resonance

⁹ Isomerization

¹⁰ Costa et al

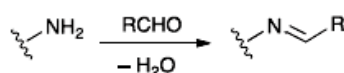
¹¹ Urethane

اتیل فرم آمید در محلول دی متیل فرم آمید¹ (DMF) قرار می گیرد و اتیل آمین ایجاد می شود. نتایج 40 درصد تبدیل MOF اصلاح یافته را نشان می دهد. صحت نتایج به دست آمده با الگوی پراش اشعه ایکس تایید می گردد. عامل دار کردن به این شیوه به طراحی کاتالیست های ناهمگن² کمک خواهد کرد [12].



شکل 3. نمایی از ساختار MOF-LIC-1 [12]

3-1-1- اصلاح پساسنتزی (PSM) کووالانسی تبدیل آمین به ایمید³
در شکل 4 نمایی شماتیک از واکنش بین MOF آمین دار و آلدهید⁴ مشاهده می گردد. این واکنش منجر به تولید گروه عاملی ایمید می شود [10].



شکل 4: واکنش تبدیل آمین به ایمید [10]

سرولی و همکارانش⁵ در سال 2012 جهت کاهش زمان انجام واکنش و افزایش بازده اصلاح، روشی نو با نام اصلاح پساسنتزی فاز بخار (VP-PSM)⁶ را پیشنهاد دادند. در این فرایند واکنش گر انتخاب شده در فاز بخار قرار دارد. آنها واکنش بین دو جاذب IRMOF-3 و UIO-66-NH₂ را با سالیسیل آلدهید⁷ که در فاز بخار می باشد، را در طی مدت 16 ساعت گزارش دادند. نتایج بیانگر این مطلب است که زمان انجام واکنش از 5 الی 7 روز به 16 الی 24 ساعت تغییر یافته است. همچنین بازده واکنش IRMOF-3 تا 99 درصد افزایش و واکنش بین UIO-66-NH₂ و استامیدو⁸ (AM2)، پنتامید و (AM5)¹ و کربوکسی آکریل آمید و (AMMal)² به ترتیب 92 درصد، 61 درصد و 29 درصد افزایش یافته است [13].

¹Dimethylformamide

²heterogeneous catalysis

³Imide

⁴Aldehyde

⁵Servalli et al

⁶Vapor phase- post synthetic modification

⁷salicylaldehyde

⁸acetamido



1-1-4- اصلاح پساسنتزی سایر تبدیلات آمین

واکنش‌های کلیک³، تراکمی⁴ و تاندم⁵ در این دسته از واکنش‌های اصلاح قرار می‌گیرد.

1-2- اصلاح پساسنتزی کووالانسی با تبدیل آزید

واکنش افزایش ۱،۲،۳-تریازول⁶ بین یک آزید و یک آلکین است. این واکنش‌ها اغلب با حضور یون مس (Cu(I)) کاتالیز می‌شوند، اما مواردی از انجام این واکنش بدون حضور کاتالیزور هم گزارش شده است. این واکنش‌ها به واکنش کلیک معروف است [30].

1-3- اصلاح پساسنتزی کووالانسی تبدیل الکل

اصلاح پساسنتزی گروه عاملی الکل، به دلیل واکنش‌پذیری اندک هیدروکسیل⁷ (OH) و MOF کمتر مورد توجه قرار گرفته است. توریسی و همکارانش⁸ در سال 2013 با بهره‌گیری از تئوری تابعی چگالی (DFT) و شبیه‌سازی مونت کارلو (GCMC) به بررسی ساختارهای عامل دار شده MIL-53(AL) با گروه‌های عاملی مختلف نظیر $(CH_3)_2$ ، NH_2 ، $(OH)_2$ و $COOH$ پرداختند. همچنین آنها مقایسه‌ی MIL-53-Al عامل دار شده و عامل دار نشده در محدوده‌ی فشار 0/01 تا 25 بار را بررسی نمودند. نتایج نشان دهنده‌ی جذب بالای CO_2 در جاذب عامل دار شده با گروه عاملی متیل، هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید حاصل از آنتالپی مولی منفی‌تر است. به‌طور کلی نتایج تطابق خوبی بین DFT و GCMC در پیش‌بینی محل‌های جذب نشان می‌دهد [14].

1-4- اصلاح پساسنتزی کووالانسی تبدیل پیوند چندگانه بین اتم‌های کربن

این روش اصلاح همراه با تبدیل پیوندهای چندگانه می‌باشد. زیو و همکارانش⁹ موفق به انجام واکنش کلیک در جاذب $[Zn-MOFZn_2-(mbdc-OCH_2C\equiv CH)_2(bpy)_2]$ شدند. واکنش بین گروه آلکین جاذب Zn-DPVI (پروپ-آینولوکسی) ایزوفتالیک اسید¹⁰ و گروه آزید کایرال (یا D-2-آزیدو متیل پیرولیدین¹¹) در حضور کاتالیست نامتقارن $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ انجام پذیرفت (شکل 5). تکنیک‌های XRD و 1H NMR میزان تبدیل 80% را به ثبت رسانیده است. جاذب MOF کایرال به‌دست

¹pentanamido

²carboxyacrylamido

³Click reactions

⁴Condensation reactions

⁵Tandem reactions

⁶1,2,3-triazole

⁷Hydroxyl

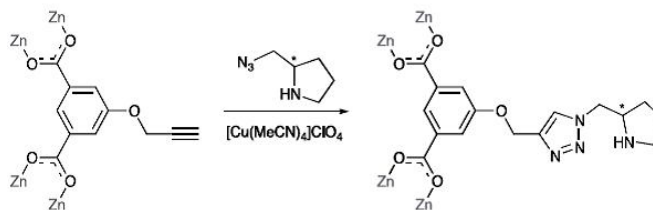
⁸Torresi et al

⁹Zhu et al

¹⁰dimethyl 5-(prop-2-ynyloxy)isophthalic acid

¹¹l- or d-2- Azido methyl Pyrrolidine

آمده به عنوان کاتالیست فعال در واکنش غیر متقارن¹ آلدول² بین آلدهید و سیکلوهگزانون به کار برده شده است و همچنین پایداری حرارتی و شیمیایی بالایی را نشان می‌دهد [15].

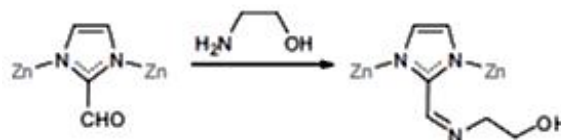


شکل 5. واکنش کلیک در جاذب Zn-MOF [15]

5-1- اصلاح پسا سنتزی کووالانسی برای سایر تبدیلات کربن

5-1-1- واکنش های آلدهیدها و کربوکسیلیک اسیدها

واکنش های MOF با آلدهید در بخش 3-1-1 توضیح داده شد. واکنش بین MOF عامل دار آلدهید با آمین به تولید ایمید می‌انجامد [10]. هوانگ و کارو³ در سال 2011 با انجام واکنش ZIF-90 عامل دار آلدهید با گروه عاملی آمین به افزایش انتخاب پذیری مخلوط گاز هیدروژن / دی اکسید کربن پی بردند [10].



شکل 6. واکنش اصلاح ZIF-90 [10]

5-1-2- واکنش تعویض هیدروژن در CH

این روش اصلاح با جایگزینی گروه های عاملی مختلف با اتم هیدروژن انجام می‌پذیرد. گلوریس و همکارانش⁴ در سال 2011 واکنش بین لیگاند UMCM-1 (ایندول-کربوکسیلات)⁵ با گروه فنیل⁶ ([Ph₂I][BF₄]) را در دمای اتاق و در حضور پالادیم گزارش کردند (شکل 7). در طی انجام واکنش تبلور و بلورینگی ساختار MOF حفظ می‌شود. آنها عامل دار شدن C-H با کاتالیز پالادیوم به صورت پسا سنتزی را به عنوان روشی موثر برای سنتز MOF های مختلف پیشنهاد نموده اند [16].

¹ asymmetric reaction

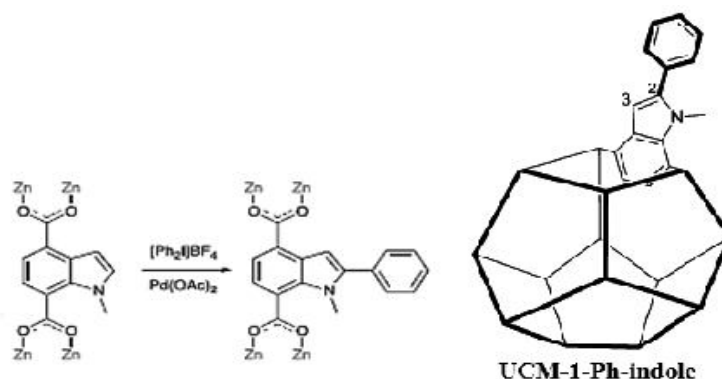
² Aldol

³ Huang & caro

⁴ Glorius et al

⁵ Indole carboxylate

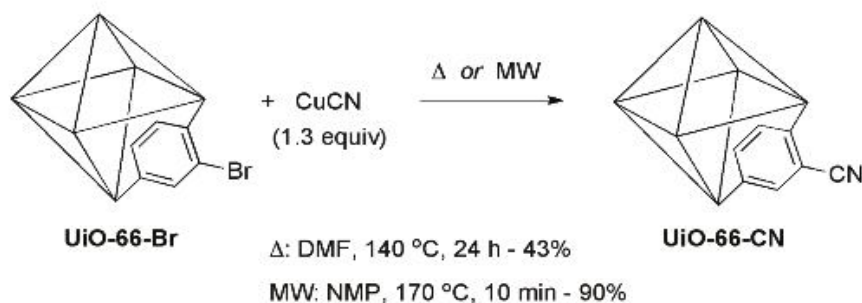
⁶ Phenyl



شکل 7. واکنش اصلاح UCM-1 [16]

1-5-3- واکنش جایگزین نمودن هالیدها

در این روش گروه‌های عاملی با هالوژن‌های (فلوئور، کلر، برم و ید) موجود در لینکر تعویض می‌گردد. کوهن و همکارانش¹ واکنش بین UiO-66-Br (با فرمول $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc}-\text{Br})_6]$) و سیانید مس² (CuCN) را گزارش دادند (شکل 8). در این واکنش نافلز برم با فلز مس جایگزین شده است و محصول سنتز شده UiO-66-CN نام دارد. واکنش مذکور تحت حرارت در حلال DMF و در دمای 140°C انجام شد و پس از 24 ساعت، میزان تبدیل 43% را نشان می‌دهد؛ که در مقایسه‌ی این واکنش در حضور امواج ماکروویو (MW) و در حضور N-متیل-2-پیرولیدون در زمان 10 دقیقه، تبدیل 90% را ایجاد می‌نماید. [17].



شکل 8. واکنش بین UiO-66-Br و CuCN [17]

1-6- اصلاح پساسنتزی واکنش در هترو اتم‌ها

اصلاح پساسنتزی واکنش در هترو اتم‌ها (اتم‌هایی غیر از کربن و هیدروژن) یکی از تبدیلات PSM در شیمی است که مربوط به گروه پیریدین³ است. باروس و همکارانش⁴ در سال 2009 با استفاده از عامل اکسنده کوچک دی متیل دی اکسیران (DMDO) اکسیداسیون سولفید را انجام دادند. آنها نشان دادند واکنش

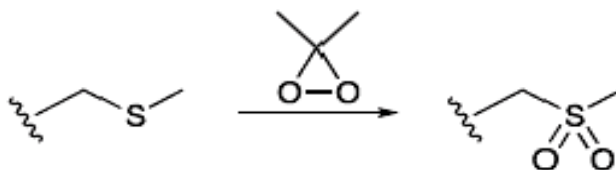
¹Cohen

²Copper cyanide

³Pyridine group

⁴Burow's et al

[Zn4O(bpdC-CH₂SM_e)₃] (دارای سولفید خطی است) با DMDO تبدیل کامل (100%) را نشان می‌دهد [18].



شکل 9. واکنش [Zn4O(bpdC-CH₂SM_e)₃] با DMDO [18]

7-1- اصلاح پساسنتزی کووالانسی واکنش های حفاظت زدایی¹

حفاظت زدایی از چارچوب فلز- آلی یکی از روش های اصلاح پساسنتزی کووالانسی است. حفاظت زدایی پساسنتزی به دو روش ترمولیز² (گرما کافت) و فوتولیز³ (واکنش های نوری) انجام می شود [10]. به طور کلی در حین واکنش های حفاظت زدایی، پیوند شیمیایی شکسته می شود تا یک عامل شیمیایی را ظاهر نماید و موادی با خواص مختلف را به وجود می آورد.

8-1- اکسیداسیون- احیا لیگاندها

تحقیقات نشان می دهد اکسیداسیون احیا لیگاندها با حضور فلزات قلیایی سبب افزایش ظرفیت جذب هیدروژن در MOF ها می گردد که از جمله فلزات قلیایی موثر می توان به لیتیم، سدیم، پتاسیم و روتنیوم (II) اشاره نمود [10].

بروس و کینن⁴ در سال 2012 واکنش کاهش - تراکمی پشت سر هم را بر روی جاذب IRMOF-3 عامل دار آمین نوع اول گزارش دادند [19]. آنها با انجام دو مرحله واکنش پشت سرهم به اصلاح جاذب مذکور پرداختند. واکنش باز شدن حلقه با سالتن⁵ و آزیردین⁶، بین گروه آلدهید و جاذب در دمای اتاق با حضور حلال تتراهیدروفوران (THF) در طی 24 ساعت انجام می پذیرد. واکنش دوم در حضور آلکیل برمید که با افزودن سدیم سیانو بورو هیدرید (NaBH₃CN) طی 48 ساعت رخ می دهد. واکنش ها با تکنیک های PXRD و ¹HNMR تایید می گردد و میزان تبدیل 67% را نشان می دهد. در این اصلاح با کاهش و تبدیل آمین به آمین نوع دوم، پایداری MOF افزایش می یابد.

¹Deprotection reaction

²thermolysis

³ photolysis

⁴ Burrows and Keenan

⁵Sultone

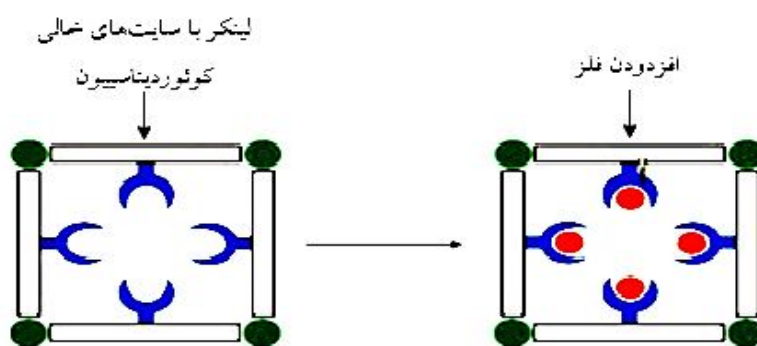
⁶Aziridine

⁷tetrahydrofuran

ویژگی‌هایی نظیر دانسیته کم، سطح تماس بالا و استحکام بالا، سبب رشد سریع جاذب ZIF-8 در زمینه‌ی جذب دی‌اکسیدکربن کرده است. لیو و همکارانش¹ در سال 2013 از اثر الکترون دهنده‌گی آمین در ZIF-8 بهره جستند و به عنوان راهی برای افزایش جذب CO₂ پیشنهاد دادند [20]. آنها با بهره‌گیری از شبیه‌سازی مونت کارلو (GCMC²) ایزوترم جذب CO₂ را در ZIF-8، ZIF-8-NH₂ و ZIF-8-(NH₂)₂ مورد مطالعه قرار دادند. نتایج شبیه‌سازی مونت کارلو، افزایش ظرفیت جذب CO₂ را در فشار پایین $ZIF-8 < ZIF-8-NH_2 < ZIF-8-(NH_2)_2$ و در فشار بالا $ZIF-8 < ZIF-8-(NH_2)_2 < NH_2ZIF-8$ نشان می‌دهد.

2- اصلاح پسانتزی داتیو

اصلاح پسانتزی داتیو به صورت استفاده از یک واکنش‌گر معرفی می‌شود که با یک جزء MOF در یک روش ناهمگن پسانتزی یک پیوند داتیو (برای مثال فلز- لیگاند) ایجاد می‌کند (شکل 10). در برخی از مثال‌های PSM داتیو یک لیگاند به واحد ساختاری ثانویه (SBU) متعلق به MOF کوئوردینه و به چارچوب اضافه می‌شود. در دیگر مثال‌ها، یک منشاء فلزی به MOF اضافه می‌شود که با ارتباط‌دهنده آلی در MOF پیوند داتیو تشکیل می‌دهد. در هر دو مثال، اصلاح MOF از طریق شکل‌گیری پیوندهای داتیو به وقوع می‌پیوندد [10].



شکل 10. نمایی از اصلاح پسانتزی داتیو [10]

2-1- کوئوردیناسیون لیگاند خنثی

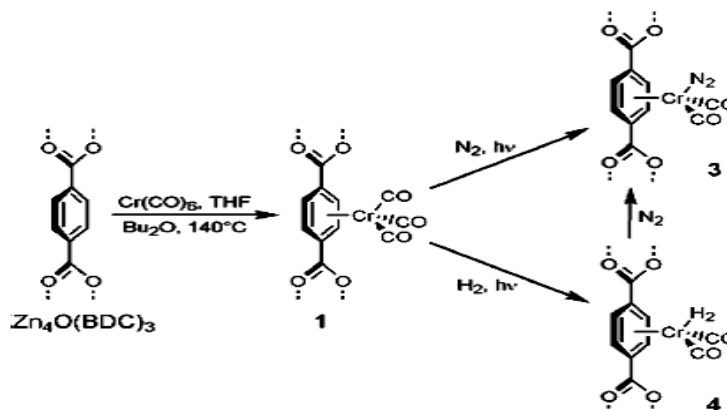
کی و همکارانش³ نشان دادند گروه فنیل (از مشتقات بنزن) در جاذب MOF-5 می‌تواند به عنوان لینکر برای کمپلکس آلی فلزی کروم عمل کند [21]. اتصال Cr(CO)₆ با حلقه‌ی بنزن MOF-5 در دمای 140°C طی یک واکنش فوتوشیمیایی انجام می‌گیرد و منجر به تشکیل جزء آلی فلزی Cr(CO)₃(bdc) می‌گردد (شکل 11). جایگزین کردن گازهای نیتروژن و هیدروژن در طی فرایند فوتولیز با کمک امواج ماکروویو

¹Liu et al

²Grand Canonical Monte Carlo

³Kaye et al.

(MW) با لیگاند CO انجام می‌گیرد، محصولات $Zn_4O[(BDC)Cr(CO)_2(N_2)]_3$ و $Zn_4O[(BDC)Cr(CO)_2(H_2)]_3$ می‌باشد و با PXRD تایید می‌گردد.



شکل 11. نمایی از PSM داتیو با $[Cr(CO)_6]$ [21]

2-2- کوئوردیناسیون حذف پروتون¹

به طور کلی این روش شامل تبدیل گروه هیدروکسیل به آلکوکسید² می‌باشد و به عنوان روشی برای نفوذ مراکز فلزی می‌باشد. در سال 2013 به اصلاح پسانتزی MOF بر پایه یون فلزی پرکونیم پرداختند [22]. آنها با برقراری پیوند داتیو در مراکز فلزی غیر اشباع Zr در NU-1000 اقدام به اصلاح سازی ساختار نمودند. آنها با بهره‌گیری از روشی نو یکسان سازی و وحدت لیگاندها را به کمک حلال⁴ انجام دادند. بدین وسیله در هر سلول واحد 8 یون فلزی از 12 یون موجود به لینکرهای TBAPY⁵ متصل و مابقی یون‌های فلزی بدون تغییر باقی خواهند ماند. در بین شش MOF سنتز شده SALI-1 که از اتصال فلز Zr به لیگاند $CH_3CO_2^-$ تشکیل شده است بیشترین سطح تماس BET ($1710 m^2/gr$) و بیشترین میزان جذب دی‌اکسیدکربن را در فشار 0/15 بار و دمای 273 درجه کلون ($9/4 cc/cc$) به خود اختصاص داده است.

3- اصلاح پسانتزی غیرآلی کوئوردیناسیون فلزی

یکی از روش‌های اصلاح پسانتزی غیرآلی، فلزدار کردن پسانتزی است، که راهبردی جالب برای افزایش عملکرد در ذخیره‌سازی و جداسازی گازها، کنترل نشر مواد لومینسانس، توانایی فعال‌سازی مراکز فلزی در کاتالیست و آزادسازی دارو می‌باشد (شکل 12) [23].

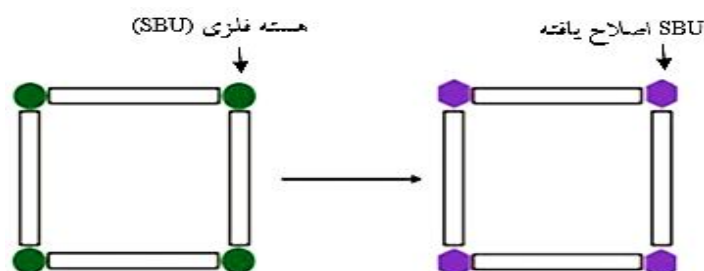
¹deprotonation

²alkoxide

³Deria et al

⁴ (SALI): Solvent assisted ligand incorporation

⁵ H4TBAPy = 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic acid)pyrene



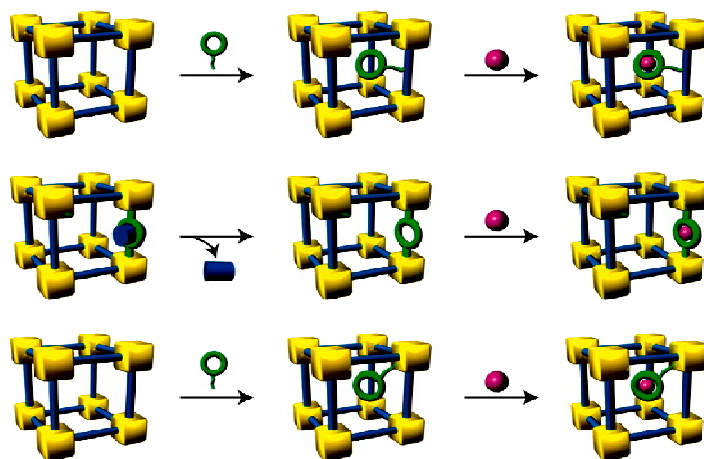
شکل 12. اصلاح پساسنتزی غیر آلی [10]

3-1- افزودن گروه فلزی غیر کوئوردیناسیون

در این استراتژی ورود فلزات به داخل منافذ و حفرات لینکرهای آلی با محل های دهنده کیلیت¹ رخ می دهد. در نتیجه MOF فلزدار با پایداری شیمیایی بالا (ناشی از کیلیت شدن)، برای کاربردهای متنوع ایجاد می نماید [23].

3-2- ایجاد ثانویه محل های اتصال

یک استراتژی برای معرفی مراکز فلزی در شبکه های متخلخل MOF، تولید اتصال های فلزی است، که یک مرحله به مراحل سنتز می افزاید. شیمی کووالانسی به طور گسترده ای برای ساخت گروه کیلیت های فلزی در داخل تخلخل چارچوب به کار می رود. به خصوص گروه ایمین می تواند تحت شرایط عادی و گروه عاملی آمین در لینکر آلی به کار رود. طبق شکل زیر، تولید ثانویه اتصالات به سه دسته زیر شامل ساخت لیگاند پساسنتزی، حفاظت زدایی از گروه عاملی ثانویه و اتصال پیوند فلزی با گره فلزی تقسیم بندی می گردد [23].

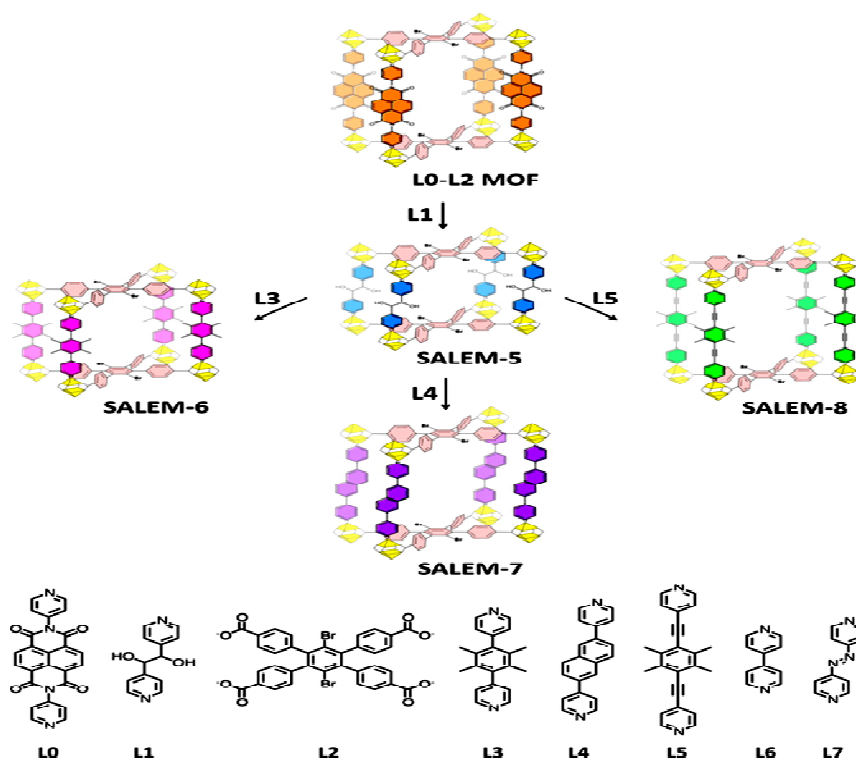


شکل 13. نمایی از روش های ایجاد محل های ثانویه اتصال [23]

واژه Chelate در شیمی به لیگاند دو یا چند دندانه ای گویند، یعنی لیگاندی که بیش از یک قسمت از آن با فلز تشکیل کمپلکس دهد.

3-3- جایگزین کردن لینکر در چارچوب‌های فلز - آلی

در این روش، تعویض لینکر و فلزدار شدن چارچوب با در نظر گرفتن میزان استحکام MOF، انجام می‌گیرد. کرجایریدی و همکارانش¹ در سال 2013 به بررسی تعویض لینکر با حلال² در یک MOF چرخشی - ستونی (L₀-L₂MOF) پرداختند. آنها برای رسیدن به لینکر با زنجیره طولانی از SALE-5 استفاده کردند. آنها موفق شدند مزو- 1و2- دی (4- پریدیل)- 1و2- اتان دیول با طول 9 انگستروم از SALE-5 را ابتدا به SALE-6 با طول 11 انگستروم و سپس به SALE-7 با طول 14 انگستروم و در نهایت SALE-8 با طول 17 انگستروم ایجاد نمایند. ساختار اصلاح گردیده با پراش اشعه ایکس و آنالیز حرارتی (TGA³) تایید می‌گردد [24]. الگوهای تجربی و شبیه‌سازی الگوی پراش اشعه ایکس در شکل 14 آمده است. آنها تطابق خوبی را بین داده‌های تجربی و شبیه‌سازی مشاهده نمودند. در پایان اثر pKa⁴ ستون‌های دی پریدیل تک پروتونی بر روی SALE مورد بررسی قرار داده شد. آنها دریافتند مقدار pKa برای SALE-5، SALE-6، SALE-7 و SALE-8 به ترتیب 4/68، 4/86، 4/75 و 4/21 می‌باشد.



شکل 14. نمایی از ساختار اصلاح یافته با تغییر لینکر به کمک حلال [24]

¹Karagiari et al

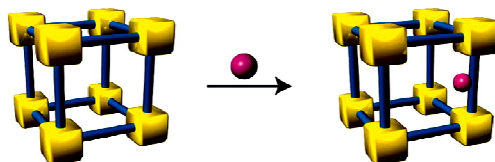
² Solvent-assisted linker exchange

³Thermo gravimetric analysis

⁴ index to express the acidity of weak acids

3-4- تشکیل نهادهای آلی - فلزی

یک استراتژی خوب فلزدار کردن و ایجاد MOFهایی با فلزات نفوذ یافته (تنیده شده) در ساختار چارچوب می باشد، که نمایی از آن در شکل 15 آمده است.



شکل 15. نمایی از PSM با تشکیل نهاد آلی فلزی [23]

3-5- تعویض کاتیون های فلزی کپسوله شده در تخلخل

در این روش کاتیون های فلزی با کاتیون های جدید تعویض می گردد و ساختار اصلاح می شود. جنا و همکارانش¹ در سال 2013 بر روی واکنش تعویض کاتیون جاذب ZJU-28 مطالعه نمودند [25]. آنها واکنش آنیونی MOF و مولکول های مهمان کاتیونی را مورد بررسی قرار دادند. با توجه به اینکه مهمان های داخلی $(\text{NH}_2\text{Me}_2^+)$ با کاتیون های خارجی تعویض می شوند، واکنش تعویض کاتیون را با عناصر واسطه پالادیم، رودیم، ایریدیم، روتنیم، آهن انجام دادند. نتایج بهترین عملکرد را با انتخاب کاتیون رودیم (Rh) نشان می دهد. صحت تعویض کاتیون با الگوی PXRD تایید می گردد. کاربرد جاذب اصلاح یافته را می توان در بازیافت کاتالیست هیدروژناسیون آلکن مشاهده نمود. روش اصلاح فوق منجر به تولید MOF جدید به عنوان کاتالیست با واکنش پذیری، پایداری و انتخاب پذیری بالا می باشد.

3-6- کپسوله کردن حفرات²

3-6-1- کپسوله کردن فلز در تخلخل (منافذ) MOF

شبکه ای متخلخل چارچوب فلز - آلی، یک میزبان ایده آل برای کپسوله کردن (به دام انداختن) فلز به عنوان مهمان است. می توان موقعیت فلز یا هسته های فلزی (کلاستر) / نانو ذرات را در فضای سه بعدی (3D) کنترل کرد. داده های آزمایشگاهی صحت نفوذ فلز به داخل تخلخل در محلول، فاز بخار، کمپلکس های فلزی یا کلاسترهای فلزی را مشخص می کند [23].

3-6-2- کپسوله کردن نانو ذرات

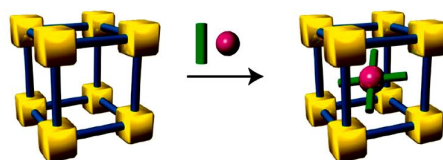
استراتژی فلزدار شدن پسانتزی در حضور نانو ذرات و اتصال نانو ذرات فلز در چارچوب های فلز - آلی در کنترل اندازه حفرات و توزیع نانو ذرات بدون کاهش مساحت سطح موثر است.

¹Genna et al

² Pore encapsulation

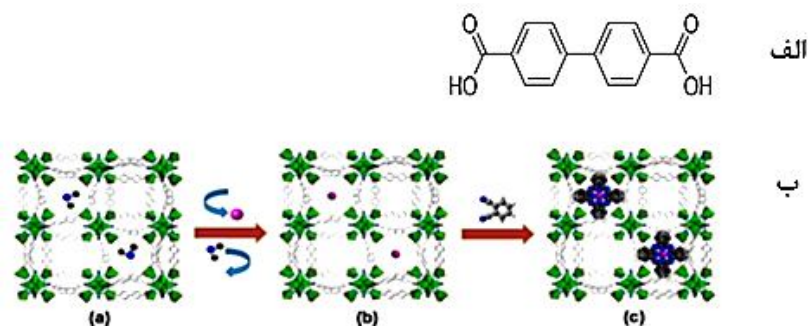
3-6-3- ساخت فلز در داخل حفرات

وجود گروه‌های عاملی در شبکه‌ی متخلخل، یک فضای مناسب برای ورود مولکول‌های مهمان ایجاد می‌کند. از کاربردهای این استراتژی می‌توان به جداسازی و ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن، کاتالیست و شناسایی مولکول‌های کوچک اشاره نمود. این استراتژی براساس تشکیل مولکول‌های عاملی مهمان از نانو فضاهای موجود در MOF با هدایت کاتیون‌های فلزی است. این استراتژی شامل دو مرحله است. اولین مرحله از این استراتژی فلزدار کردن MOF، تغییر یون فلزی به صورت پیش یا پس‌اسنتزی است. در مرحله دوم، کاتیون‌های عامل‌دار به‌وسیله‌ی مولکول‌های مهمان عامل‌دار در MOF فراهم می‌شود [26].



شکل 16. نمایی از ساخت فلز در حفرات [23]

لیو همکارانش¹ در سال 2014 به بررسی و اصلاح جاذب bio-MOF-1 با فرمول $(Zn_8(ad)_4(BPDC)_6O.2Me_8NH_2)$ ، (ad=آدنین)، (BPDC=بی فنیل دی کربوکسیلات (به شکل 17-الف مراجعه گردد)) با استراتژی نوکپسوله کردن پرداختند [26]. آنها با افزودن یون کبالت تعویض این کاتیون را با $Me_2NH_2^+$ انجام دادند و به ترکیب Co-bio-MOF-1 رسیدند. سپس محصول به‌دست آمده را در محلول 1,2-دی‌سیانوبنزن (DCB^2) قرار دادند. پیوند بین یون کبالت با فتالوسیاتین ($Co-PC^3$) منجر به تشکیل کریستال سبز رنگ با نام Co-PC@bio-MOF-1 می‌شود. مقایسه‌ی مساحت‌های سطح BET برای هر دو MOF اولیه و بهبود یافته به ترتیب $1005m^2/gr$ و $752m^2/gr$ را نشان می‌دهد. صحت نتایج فوق توسط UV-Vis تایید می‌گردد.



شکل 17. (الف) نمایی از لیگاند BPDC، (ب) مراحل اصلاح bio-MOF-1 [26].

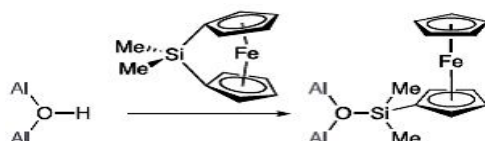
¹Li et al

²1, 2-Dicyanobenzene

³ Cobalt phthalocyanine

3-5-3-7- واکنش در بخش آنیون SBU

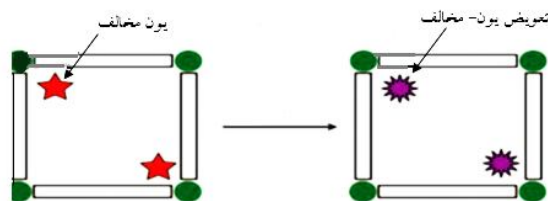
واحد سازنده ثانویه MIL-53(Al)، تشکیل پیوند یونی هیدروکسید بین مراکز فلزیون آلومینیوم می‌دهد. فیشر و همکارانش¹ اصلاح جاذب را با واکنش بین گروه هیدروکسید و 1,1- فروسن دیل دی متیل سیلان در فاز گاز انجام دادند. واکنش گر فروسن تحت یک واکنش حلقه - باز قرار گرفته است و با گروه‌های هیدروکسیدی موجود در SBUهای MIL-53(Al) تشکیل پیوند می‌دهد. PSM (با تبدیل نزدیک به 25 درصد) با ولتاژتری چرخه‌ای و همچنین HNMR و ¹³C MAS NMR² بررسی و تایید شد که واحدهای فروسن با MOF پیوند داده شدند و به عنوان یک مولکول مهمان قرار نگرفته‌اند. در ادامه MIL-53(Al) اصلاح شده به عنوان کاتالیزور برای اکسید کردن بنزن به فنول با استفاده از H₂O₂ به عنوان عامل اکسید کننده به کار برده شد. [27].



شکل 18. واکنش بین گروه هیدروکسید و 1,1- فروسن دیل دی متیل سیلان [27]

4- اصلاح پسااستنزی یونی

چارچوب‌های فلز- آلی یونی شامل بخش‌های آنیونی و کاتیونی است. تعویض یون -مخالف³ در منافذ برای رسیدن به تعادل صورت می‌پذیرد. چارچوب‌های فلز- آلییونی تحت فرایند تغییر یونی پسااستنزی (کاتیون یا آنیون) در طی جایگزینی در تخلخل انجام می‌گیرد (شکل 19) [30].



شکل 19. اصلاح پسااستنزی یونی [10]

تعویض فلز یا کاتیون در شبکه‌ی متخلخل MOF انجام می‌گیرد. تعویض فلز به دو صورت انجام می‌پذیرد:

4-1- تعویض کوئوردیناسیون فلز لیگاندهای آلی

وانگ و همکارانش¹ در سال 2013 اصلاح پسااستنزی چارچوب فلز- آلی بر پایه‌ی پورفیرین MMPPF-5² را گزارش دادند [28]. آنها با جایگزین کردن کاتیون کادمیم (II) با کبالت (II) در حلقه‌ی پورفیرین لیگاند

¹Fischer et al

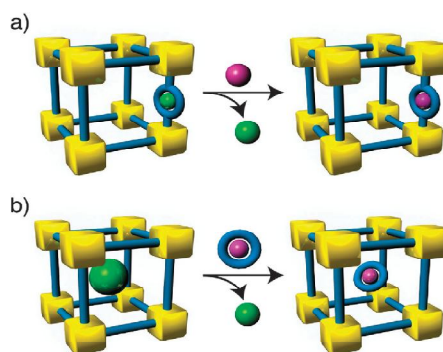
²Nuclear Magnetic Resonance

³Counter ions

تریس (1,3-دی کلرو-2-پروپیل) فسفات³ خواص جاذب را بهبود بخشیدند. آنها این جایگزینی را در محلول دی‌متیل سولفوکسید⁴ از کبالت (II) نیترات در دمای 85°C که در اثر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک می‌باشد، انجام دادند. از جاذب بهبود یافته به عنوان کاتالیست فعال در اپوکسیداسیون ترانس استیلن⁵ استفاده می‌شود. نتایج با پراش اشعه ایکس (XRD)، اسپکتروسکوپی UV-Vis و ICP-MS تایید می‌گردد.

2-4- تعویض کاتیون چارچوب

تعویض کاتیون به منظور رسیدن به تعادل بار صورت می‌پذیرد. تعویض کاتیون فلز پسااستتزی نشان دهنده‌ی افزایش عملکرد ویژگی‌های MOFها در زمینه‌ی جذب گاز، آزاد سازی دارو و لومینسانس می‌شود [23].



شکل 20. اصلاح پسااستتزی فلزدار شدن بواسطه‌ی تعویض (الف) فلز یا کاتیون در لینکر آلی (ب) تعویض پسااستتزی کاتیون در شبکه‌ی متخلخل بواسطه‌ی کاتیون فلزی یا کمپلکس‌های فلز کاتیونی [23]

پایداری شیمیایی و حرارتی در MOFهای بر پایه Zr^{4+} ناشی از سنتز گروه‌های عاملی متفاوت در UIO-66 است. چارچوب UIO-66 از اتصال کلاسترهای $Zr_6O_4(OH)_4(O_2CR)_{12}$ به لیگاندهای μ_3-O و μ_3-OH در حضور آب سنتز می‌گردند و گروه کربوکسیلات در لیگاند bdc^{2-} با کلاستر متصل می‌گردد. املوت و همکارانش⁶ در سال 2013 آب‌زدایی کلاسترهای غیرآلی UIO-66 به وسیله‌ی پیوند لیتیم آلکوکسید⁷ که ناشی از هدایت یونی جامد فوقانی است، را انجام دادند [29]. آب موجود در هسته کلاستر Zr_6O_6 جاذب UIO-66 تحت خلا دینامیکی حذف می‌شود. دهیدراته کردن تحت شرایط خلا و در دمای 300 درجه کلوین انجام می‌گیرد. جدا شدن گروه هیدروکسیل سبب می‌گردد تعادل بار منفی در لینکر از بین برود. انرژی فعال‌سازی برای هدایت یونی بسار پایین‌تر از زمانی است که از فرایند حذف پروتون استفاده می‌کنند.

¹Wang et al

²Metal-Metalloporphyrin Framework

³tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate

⁴Dimethyl sulfoxide

⁵Trans - Styrene

⁶Ameloot et al

⁷Lithium alkoxide



فعال سازی انرژی برای انتقال یونی در محدوده دمای 293-383 K می باشد. نتایج نشان می دهد الکترولیت های جامد پتانسیل مفیدی در افزایش عملکرد تولید آینده باتری های لیتیم دار می باشد.

5- کاربردهای چارچوب های فلز- آلی

همان طور که پیش تر نیز ذکر گردید، ویژگی هایی نظیر چارچوب های فلز- آلی (MOFs) نظیر مساحت سطح بالا، استحکام شیمیایی و مکانیکی بالا، ظرفیت جذب و ذخیره سازی بالا و همچنین قابلیت انتخاب پذیری، سبب شده این ترکیبات متخلخل در زمینه های گوناگونی کاربرد داشته باشند. لذا در ذیل به بررسی برخی از پرکاربردهای چارچوب های فلز- آلی پرداخته خواهد شد.

5-1- ذخیره سازی متان

گاز طبیعی متان از جمله سوخت هایی است که احتراق پاکتری در مقایسه با سایر سوخت های متداول مایع و جامد دارد و می تواند به عنوان یک منبع انرژی پاک در خودروها مورد استفاده قرار گیرد. از میان انواع روش های مرسوم ذخیره سازی گاز طبیعی، دو روش فشرده سازی (CNG) و سرد سازی (LNG) جهت استفاده در خودروها بیشتر مورد توجه بوده است. اما با این وجود، هر یک از روش های مذکور با برخی از مشکلات نظیر نیاز به تامین فشار بالا (در روش CNG)، دمای پایین (در روش LNG)، ایمنی پایین و هزینه های اقتصادی بالا برخوردارند. در این میان روش جذب سطحی (ANG) به دلیل بهبود فرایند ذخیره سازی امن و همچنین حمل و نقل آسان مورد توجه محققان بوده است [31].

یکی از معیارهای انتخاب جاذب مناسب برای رسیدن به پایین ترین سطح انرژی و در عین حال بهبود ذخیره سازی امن که توسط سازمان انرژی امریکا تعیین گردیده است ذخیره سازی متان در مقدار 180 V/V(STP) در دما و فشار 298 کلون و فشار 35 بار بوده است [31]. با توجه به ویژگی های بی نظیر MOF ها، این ترکیبات یکی از بهترین گزینه ها برای جذب متان است.

طبق جدول 1، جاذب های HKUST-1 و Ni-MOF-74 به ترتیب با ظرفیت معادل $227 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ و $228 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ بالاترین میزان جذب متان را به خود اختصاص داده است [33].

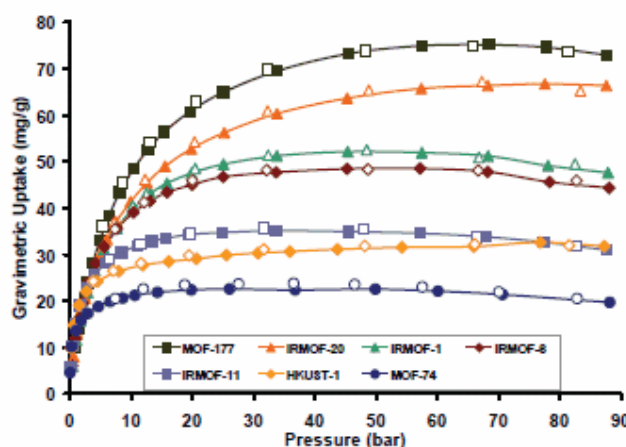
جدول 1. ظرفیت جذب متان در تعدادی از MOF ها در دمای 298 کلون و فشار 35 بار [33].

MOF	سطح BET (m^2/gr)	میزان جذب متان (cm^3/cm^3)
HKUST-1	1850	227
Ni-MOF-74	1350	228
PCN-14	2000	195
UTSA-20	1620	184
NU-125	3120	182
NU-111	4930	138

باتوجه به گزارشات صورت گرفته مشخص شد که جاذب‌های نوظهور MOF تطابق خوبی با معیار معرفی شده توسط سازمان انرژی آمریکا دارند و از ظرفیت جذب بالاتری برای ذخیره‌سازی گاز طبیعی به نسبت کربن‌های فعال و زئولیت‌ها (میزان ذخیره‌سازی کمتر از $100 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ می‌باشد [33]) برخوردار هستند.

5-2- ذخیره‌سازی هیدروژن

بی‌تردید گاز هیدروژن به عنوان سوختی پاک و دوست‌دار محیط‌زیست شناخته شده است. اما با توجه به وزن مولکولی کم و نیروهای ضعیف بین مولکول‌های هیدروژن، ذخیره‌سازی این گاز جهت استفاده در وسایل نقلیه یک مساله چالش‌برانگیز است. به‌طور کلی با به‌کارگیری MOFها با سطح تماس بسیار بالا در فرایند جذب سطحی قادر به ذخیره‌سازی بالای گازها می‌باشند که همین امر سبب کاهش مصرف انرژی در مقایسه با سایر روش‌های جداسازی نظیر تقطیر می‌گردد [31]. در شکل 21 ایزوترم‌های جذب هیدروژن در انواع مختلفی MOFها در دمای 77 کلون نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل 21 نشان داده شده است MOF-177 (دارای سطح BET معادل $4508 \text{ m}^2/\text{gr}$ می‌باشد [32]) با ظرفیت جذب 7/5 درصد وزنی در فشار 55 بار دارای بیشترین مقدار ظرفیت جذب نسبت به سایر MOFهای مورد بررسی است [31].



شکل 21. ظرفیت هیدروژن در MOFهای مختلف [31].

5-3- جذب و جداسازی دی‌اکسیدکربن

با افزایش دمای کروی زمین لزوم حذف و جداسازی دی‌اکسیدکربن به عنوان یکی از اصلی‌ترین گازهای گلخانه‌ای افزایش یافته است. با توجه به مزایای روش جذب سطحی نظیر سهولت انجام فرایند، انتخاب‌پذیری بالای جاذب‌ها، آلودگی کمتر محیط زیست، قابلیت استفاده چندین باره جاذب‌ها (قابلیت احیا) و همچنین هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری نسبتاً پایین، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. بی‌شک قلب تپنده این فرایند جاذب‌های آن می‌باشد. جاذب‌های MOF با دارا بودن ویژگی‌های بی‌نظیر

یکی از انتخاب‌های مناسب در فرایند جذب سطحی است. دو جاذب Mg-MOF-74 و Cu-TDPAT یکی از بهترین جاذب‌ها از خانواده بزرگ MOF ها می باشد که دارای جذب بالای دی‌اکسیدکربن است. میزان جذب دی‌اکسیدکربن گزارش شده بر روی سطح جاذب‌های Mg-MOF-74 و Cu-TDPAT در دمای 298 کلوین و فشار 1 بار به ترتیب معادل با 35/2 درصد وزنی و 25/8 درصد وزنی می باشد [34]. در گزارشی دیگر میزان جذب دی‌اکسیدکربن جاذب‌های MIL-53 و MIL-96 در دمای 273 کلوین و فشار 1 بار به ترتیب 24/55 درصد وزنی و 12/67 درصد وزنی اعلام شده است [35]. بررسی نتایج جذب دی‌اکسیدکربن نشان می‌دهد جاذب‌های خانواده MOF در شرایط عملیاتی یکسان میزان جذب بالاتری نسبت به سایر جاذب‌های قدیمی نظیر زئولیت 13X را نشان می‌دهد [31].

5-4- کاربرد MOF ها در کاتالیست‌های ابر مولکولی ناهمگن

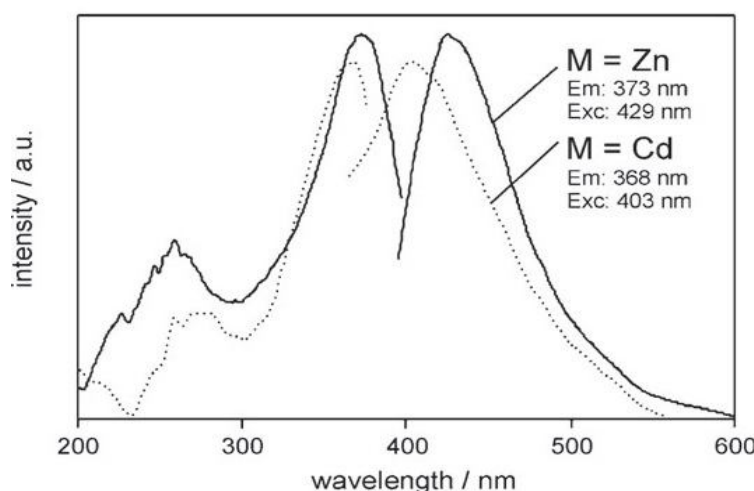
به کارگیری MOF ها به عنوان کاتالیست‌های ناهمگن تحت شرایط مختلف نشان می‌دهد، MOF های کریستالی و متخلخل، یک کاندیدای بسیار خوب و مناسب به عنوان کاتالیست انتخابی و فعال یا یک کاتالیست میزبان برای واکنش‌های شیمیایی مختلف اسید و باز، ردوکس¹ می باشد. برخی مطالعات نیز نشان می‌دهد، پایداری، ناهمگنی و انتخاب پذیری می‌تواند در رسیدن به چارچوب‌های کوئوردیناسیون کمک نماید. برای مثال کاتالیست‌های MOF حتی می‌توانند در واکنش‌های فاز گازی نظیر اکسیداسیون CO کاربرد داشته باشند [36]. آرایش یکنواخت سایت‌های کاتالیست MOF ها نشان دهنده‌ی تاثیر مثبت این کاتالیست‌ها نسبت به کاتالیست‌های ناهمگن بالکی² شکل هستند، که تنها سایت‌های فعال موجود بر روی سطح جامد در واکنش مورد استفاده قرار می‌گرفت. از بین MOF های تجاری، Fe(BTC) ، HKUST-1 و MIL-53(Al) در زمینه‌ی کاتالیزور پیرکاربردند [36]. همچنین MOF هایی که در ساختار خود دارای هسته فلزی Zr هستند دارای پایداری حرارتی بسیار بالایی تا دمای 540°C و پایداری شیمیایی بالایی در برابر اسید و رطوبت می‌باشند. همین امر منجر به علاقه‌ی محققان در استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن در واکنش‌های شیمیایی است. براین اساس با توجه به نیاز واکنش‌های کاتالیستی می‌توان MOF های مختلفی را نیز طراحی و یا اصلاح نمود. علاوه براین ممکن است کاتالیست‌های MOF در عرصه‌های مختلف کاتالیست نظیر فوتوکاتالیست، الکتروکاتالیست و بیوکاتالیست کاربرد دارد. فرایند خودآرایی MOF ها خواص متنوعی در زمینه‌ی فوتوشیمیایی دارد [36].

5-5- لومینسانس

در حدود چند دهه است که لومینسانس مواد مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته است، چرا که در علم مواد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. تنها نانومواد و ترکیبات مولکولی خاصی قادر به نشر لومینسانس می‌باشند. با توجه به خواص و ویژگی‌های MOF ها، این ترکیبات متخلخل می‌تواند یک گزینه مناسب جهت به کارگیری

¹Redox²Bulky

در این کاربرد باشند. طبق مطالعات انجام گرفته خاصیت لومینسانس به نفع ترکیباتی است که در ساختار لیگاند خود حاوی اکسیژن و یا نیتروژن می باشد [37]. بنزدی یا تری کربوکسیلات می تواند تایید کننده خاصیت لومینسانس در پلیمرهای کوئوردیناسیونی باشند که هسته فلزی آنها شامل فلز روی و یا کادمیم باشد. در شکل 22 طیف الکترونی UV ترکیب $3D-[M(\mu_4\text{-btre})(\mu_2\text{-btre})](\text{ClO}_4)_2$ (M بیانگر فلز روی یا کادمیم است) نمایش داده شده است. پیکهای 429nm ($M=\text{Zn}$) و 403nm ($M=\text{Cd}$) در طول موج 370nm مربوط به انتشار لومینسانس می باشد [37]. بررسی ها نشان می دهد خاصیت فلوئورسانس در فلز روی بیشتر از فلز کادمیم می باشد [37].



شکل 22. طیف الکترونی UV ترکیب $3D-[M(\mu_4\text{-btre})(\mu_2\text{-btre})](\text{ClO}_4)_2$ [37]

نتیجه گیری

چارچوب های فلز-آلی که از پیوند یون های فلزی به لیگاندهای آلی تشکیل شده اند با ویژگی های منحصر به فردی نظیر دانسیته پایین و سطح تماس بالا در زمینه های مختلفی نظیر ذخیره سازی و جداسازی، کاتالیست، لومینسانس، انتقال کاربرد دارند. روش های اصلاح پسانتزی (PSM) این امکان را فراهم می آورد تا بدون تغییر ماهیت چارچوب حتی پس از سنتز این ترکیبات، خواص آن ها را بهبود بخشید و بدین ترتیب MOF های اصلاح یافته با قابلیت به کارگیری در یک فرایند خاص را سنتز و تولید نمود. به دلیل ناپایداری لیگاندهای آلی در شرایط مختلف سنتزی (مانند هیدروترمال¹)، حلالیت کم و امکان کوئوردینه شدن به یون های فلزی، لیگاندها ذاتا قادر به دربرداشتن گروه های عاملی نیستند، لذا با به کارگیری روش های پسانتزی می توان گام موثری را در جهت عامل دار نمودن این ترکیبات متخلخل برداشت. به طور کلی روش های پسانتزی به روش های اصلاح پسانتزی کووالانسی، داتیو، غیرآلی و یونی تقسیم بندی می شود.

¹ Hydrothermal



از مزایای روش پساسنتزی، می‌توان به امکان به کارگیری ترکیبی از استراتژی‌ها (شامل روش‌های استاندارد پیش‌سنتزی) برای رسیدن به موادی با پیچیدگی‌های زیاد و گروه‌های عاملی متنوع اشاره نمود.

تشکر و قدردانی

این مقاله تحت حمایت مالی دانشگاه مهندسی فناوری‌های نوین قوچان می باشد.

منابع

1. R. Zou, Amr I. Abdel-Fattah, H. Xu, Y. Zhao and D. D. Hickmott, "Storage and separation applications of nanoporous metal-organic frameworks, CrystEngComm", 12, 2010, 1337-1353
2. H-C. Joe Zhou, S. Kitagawa, "Metal-Organic Frameworks (MOFs)", Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 5415
3. J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang and C-Y. Su, "Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis", Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 6011
4. Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong and A. Borgna, "CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends", Energy Environ. Sci., 2011, 4, 42
5. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yag, "The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks", science, 2013, 341(6149)
6. Y. He, W. Zhou, G. Qian and B. Chen, "Methane storage in metal-organic frameworks", Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 5657-5678
7. B. F. Hoskins and R. Robson, "Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks [N(CH₃)₄][CuIZnII(CN)₄] and CuI[4,4',4'',4'''-tetracyanotetraphenylmethane]BF₄.x C₆H₅NO₂", J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 1546-1554.
8. Y.-H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee, Z. Xu and E. B. Lobkovsky, "Variable Pore Size, Variable Chemical Functionality, and an Example of Reactivity within Porous Phenylacetylene Silver Salts", J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 8204-8215.
9. J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon and K. Kim, "A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis", Nature, 2000, 404, 982-986.
10. A. D. BURROWS, post-synthetic modification of MOFs, In: Edited by Francesc Llabres i Xamena, Jorge Gascon, "Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts", Published by the Royal Society of Chemistry, RSC Catalysis Series (Book 12), 2013
11. A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, "Introducing a photo-switchable azo-functionality inside Cr-MIL-101-NH₂ by covalent post-synthetic modification", Dalton Trans, 2012, 41, 8479-8479
12. J. S. Costa, P. Gamez, C. A. Black, O. Roubeau, S. J. Teat, J. Reedijk, "Chemical Modification of a Bridging Ligand Inside a Metal-Organic", Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 1551-1554

13. M. Servalli, M. Ranocchiari, J. A. Van Bokhoven, "Fast and high yield post synthetic modification of metal-organic frameworks by vapor diffusion", *Chem. Commun.*, 2012, 48, 1904-1906
14. A. Torrisi, R. G. Bell, C. Mellot-Draznieks, "Predicting the impact of functionalized ligands on CO₂ adsorption in MOFs: A combined DFT and Grand Canonical Monte Carlo study", *Microporous and Mesoporous Materials* 168, 225-238, 2013
15. W. Zhu, C. He, P. Wu, X. Wu, C. Duan, "'Click' post-synthetic modification of metal-organic frameworks with chiral functional adduct for heterogeneous asymmetric catalysis", *Dalton Trans*, 2012, 41, 3072-3077
16. T. Drçge, A. Notzon, R. Frçhlich, F. Glorius, "Palladium-Catalyzed C-H Bond Functionalization of a Metal-Organic Framework (MOF): Mild, Selective, and Efficient", *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 11974 - 11977
17. M. Kim, S. J. Garibay, S. M. Cohen, "Microwave-Assisted Cyanation of an Aryl Bromide Directly on a Metal-Organic Framework", 2011, 50, 729-731
18. A. D. Burrows, C. G. Frost, M. F. Mahon, C. Richardson, "Sulphur-tagged metal-organic frameworks and their post-synthetic oxidation", *Chem. Commun.*, 2009, 4218-4220
19. A. D. Burrows, L. L. Keenan, "Conversion of primary amines into secondary amine on a metal-organic framework using a tandem post-synthetic modification", *Cryst. Eng. Comm*, 2012, 14(12), 4112-4114
20. D. Liu, Y. Wu, Q. Xia, Z. Li, H. Xi, "Experimental and molecular simulation studies of CO₂ adsorption on zeoliticimidazolate frameworks: ZIF-8 and amine-modified ZIF-8 ", *Adsorption*, 2013, 19, 25-37
21. S. S. Kaye, J. R. Long, "Matrix Isolation Chemistry in a Porous Metal-Organic Framework: Photochemical Substitutions of N₂ and H₂ in Zn₄O [(η⁶-1, 4-Benzenedicarboxylate) Cr (CO)₃]₃", *J. AM. CHEM. SOC.* 2008, 130, 806-807
22. Deria, P., Mondloch, J. E., Tylianakis, E., Ghosh, P., Bury, W., Snurr, R. Q., Hupp, J. T., Farha, O. K., (2013), "Perfluoroalkane Functionalization of NU-1000 via Solvent-Assisted Ligand Incorporation: Synthesis and CO₂ Adsorption Studies", *J. Am. Chem. Soc.* 135, 16801-16804
23. D. Evans, C. J. Sumby, C. J. Doonan, "Post-synthetic metalation of metal-organic frameworks (Review)", *Chem. Soc. Rev*, 2014
24. O. Karagiari, W. Bury, E. Tylianakis, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp, O. K. Farha, "Opening Metal-Organic Frameworks Vol. 2: Inserting Longer Pillars into Pillared-Paddlewheel Structures through Solvent-Assisted Linker Exchange ", *Chem. Mater*, 2013, 25, 3499-3503
25. D. T. Genna, A. G. W ong-Foy, A. J. Matzger, M. S. Sanford, "Heterogenization of Homogeneous Catalysts in Metal-Organic Frameworks via Cation Exchange", *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 10586-10589
26. B. Li, Y. Zhang, D. Ma, T. Ma, Z. Shi, S. Ma, "Metal-Cation-Directed de Novo Assembly of a Functionalized Guest Molecule in the Nanospace of a Metal-Organic Framework", *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 1202-1205
27. M. Meilikhov, K. Yusenko and R. A. Fischer, "Turning MIL-53(Al) redox-active by functionalization of the bridging OH-group with 1,1'-ferrocenediyl-dimethylsilane", *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 9644-9645



28. X-S .Wang, M. Chrzanowski, L. Wojtas, Y-S .Chen, S. Ma, "Formation of a Metalloporphyrin-Based Nanoreactor by Postsynthetic Metal-Ion Exchange of a Polyhedral-Cage Containing a Metal- Metalloporphyrin Framework", *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 3297 – 3301
29. R. Ameloot, M. Aubrey, B. M. Wiers, A. P. G_mora-Figueroa, S. N. Patel, N. P. Balsara, J. R. Long, "Ionic Conductivity in the Metal–Organic Framework UiO-66 by Dehydration and Insertion of Lithium tert-Butoxide", *Chem. Eur. J.* 2013
۳۰. علی مرسلی، "چارچوب های فلز – آلی متخلخل (معرفی و روش های سنتز) "، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس، 1392
31. S.R.Caskey and A.J.Matzger, Selected Applications of Metal-Organic Frameworks in Sustainable Energy Technologies, *Mater. Matters*, 2009, 4, p.111.
32. Y. Liu, Z. U.Wang and H. C. Zhou. Recent advances in carbon dioxide Capture with metal-organic Frameworks. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2012, 2: 239–259.
33. Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J.T. Hupp, O.K. Farha and T. Yildirim, Methane storage in metal–organic frameworks: current records, surprise findings, and challenges. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(32), pp.11887-11894.
34. Y. Liu, Z. U. Wang and H. C. Zhou. Recent advances in carbon dioxide Capture with metal-organic Frameworks. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 202, 2: 239–259.
35. H.R. Abid, Z.H. Rada, J. Shang and S Wang. Synthesis, characterization, and CO₂ adsorption of three metal-organic frameworks (MOFs): MIL-53, MIL-96, and amino-MIL-53. 2016, *Polyhedron*.
36. J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L Zhang and C.Y. Su. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16), pp.6011-6061.
37. C. Janiak, and J.K Vieth, MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New Journal of Chemistry*, 2010, 34(11), pp.2366-2388.