

مروری بر جاذب‌های مبتنی بر چندسازه‌های حاوی چارچوب‌های آلای کووالانسی در روش‌های استخراج

محمدجواد آقاجانی^۱، میلاد غنی^{*}، جهانبخش رئوف^۲

۱- مازندران، بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

۲- مازندران، بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه، آزمایشگاه تحقیقاتی

الکتروشیمی تجزیه‌ای

چکیده ...

چارچوب‌های آلای کووالانسی، به دلیل ویژگی‌های ذاتی قابل توجه، مانند سطح ویژه بالا و اندازه منافذ قابل تغییر و نیز پایداری زیاد، به‌عنوان گروهی از چارچوب‌های آلای متخلخل مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین، انعطاف پذیری بالا بوده که با تولید چارچوب‌های آلای کووالانسی عامل‌دار یا چندسازه‌های مبتنی بر آن‌ها، می‌توان تغییرات عمده‌ای در خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها ایجاد کرد. در این مقاله، چنددسته مهم از چارچوب‌های آلای کووالانسی، از نظر طراحی و روش‌های ساخت آن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرند. همچنین، هم‌افزایی چارچوب‌های آلای کووالانسی با مواد دیگر، مانند انواع مختلف نانوذرات مغناطیسی، فلز/اکسید فلز، سیلیس، نانومواد کربنی، پلیمرها، پلی‌اکسومتالات‌ها و چارچوب‌های فلز-آلی، مطالعه می‌شوند. در نهایت، کاربردهای اخیر چارچوب‌های آلای کووالانسی به‌عنوان جاذب کارآمد در روش‌های آماده‌سازی نمونه از جمله استخراج فاز جامد، استخراج فاز جامد پخشی، استخراج فاز جامد مغناطیسی و ریز استخراج فاز جامد لیفی با تأکید بر عوامل مهمی که منجر به افزایش بازده استخراج می‌شود، بررسی خواهد شد. علاوه بر این، چالش‌ها و موانع موجود در این رویکردها نیز مورد بحث قرار خواهد گرفت.

واژه‌های کلیدی:

چارچوب‌های آلای کووالانسی،
چارچوب‌های آلای کووالانسی
عامل‌دار،
آماده‌سازی نمونه،
ریز استخراج فاز جامد،
جاذب

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

۱ مقدمه

به دلیل ویژگی‌های جاذب، حساسیت‌ها، توانایی‌های تشخیص، پایداری زیاد در پیکره نمونه و توانایی ایجاد برهم‌کنش با گونه‌های آزمایشی هدف، بخش مهمی از فرایند استخراج است. با توجه به اهمیت بالای مرحله آماده‌سازی نمونه، محققان تمایل زیادی به توسعه فناوری‌های جدید آماده‌سازی نمونه، به‌ویژه جاذب‌هایی با گزینش پذیری بالا دارند. اگرچه، بسیاری از چارچوب‌های آلی کووالانسی سنتز شده‌اند؛ اما تنها تعداد محدودی از آن‌ها به‌عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفته‌است و بررسی‌های کمی در این زمینه وجود دارد [۱]. در این راستا، این مقاله، مروری بر طراحی جاذب‌های مبتنی بر چارچوب‌های آلی کووالانسی جدید و توسعه برنامه‌های کاربردی جدید در روش‌های استخراج مختلف مانند MSPE، DSPE، SPE و SPME خواهد بود.

۲ اهمیت طراحی چارچوب‌های آلی کووالانسی

توجه به این نکته ضروری است که مرحله اساسی در طول سنتز چارچوب‌های آلی کووالانسی، مفهوم طراحی آن‌ها است. منظور از طراحی، جهت‌گیری خاص پیوندهای کووالانسی بین گروه‌های عاملی اجزای سازنده (گره و پیونددهنده)، انواع پیوند و انواع مکان‌شناسی‌ها با اندازه منافذی است که نیاز به مهندسی دارند، در ادامه این جنبه‌ها به‌طور مفصل مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۲-۱ اجزای سازنده

چارچوب‌های آلی کووالانسی، مواد آلی هستند که اجزای سازنده آن‌ها، توسط پیوندهای کووالانسی بهم متصل شده‌اند و می‌توانند به شبکه‌های دو بعدی یا سه‌بعدی با تخلخل و بلورینگی دائمی گسترش یابند. اجزای سازنده معمول را می‌توان به آلدئید، آمین، بورونیک‌اسید و کاتکول‌ها طبقه‌بندی کرد. بنابراین، به‌طور کلی دو نوع مونومر برای طراحی و سنتز چارچوب‌های آلی کووالانسی مورد نیاز است، که یکی به‌عنوان گره و دیگری به‌عنوان پیونددهنده عمل می‌کند. یکی از ویژگی‌های مهم گره‌ها، این است که آن‌ها لیگاندهای منشعب بوده، می‌توانند از طریق پیوندهای کووالانسی به پیونددهنده‌ها متصل شوند تا ساختار چندضلعی ایجاد کنند.

۲-۲ پیوندها

تا به حال، طیف گسترده‌ای از پیوندهای آلی با گروه‌های عاملی مختلف برای طراحی و تولید چارچوب‌های آلی کووالانسی دو بعدی یا سه‌بعدی استفاده شده است که از آن قبیل می‌توان به

آماده‌سازی نمونه، گام مهمی برای استخراج گزینشی گونه‌های آزمایشی هدف از پیکره‌های پیچیده مانند مواد غذایی، نمونه‌های زیستی و محیطی است. در این راستا، روش‌های مختلفی مانند استخراج بر پایه حلال و جاذب ایجاد شده است. استخراج بر پایه جاذب، به‌استخراج فاز جامد (Solid Phase Extraction)، استخراج فاز جامد پخششی (Dispersive Solid-Phase Extraction)، استخراج فاز جامد مغناطیسی (Magnetic Solid-Phase Extraction)، و ریزاستخراج فاز جامد (Solid Phase Microextraction) اشاره دارد. بنابراین، جاذب‌ها و ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها، نقش کلیدی در بهبود بازده استخراج دارند. همچنین، مساحت سطح، اندازه منافذ، پایداری شیمیایی و مکانیکی، تنها بخشی از ویژگی‌های اولیه جاذب‌های جامدی هستند که در فرایندهای استخراج به کار می‌روند. همچنین، گزینش‌پذیری بالاتر نسبت به گونه‌های آزمایشی هدف، قابلیت استفاده مجدد و ظرفیت جذب بالاتر، شاخص‌هایی هستند که می‌توانند برای مواد جاذب در نظر گرفته شود. تاکنون، بسیاری از جاذب‌هایی که در آماده‌سازی نمونه استفاده شده‌اند، حاوی مواد جدیدی، مانند مواد مزوپور، نانولوله‌های کربنی (Carbon Nano Tubes)، گرافن، مایعات یونی، آئروژل‌ها، چارچوب‌های فلز-آلی (Metal-Organic Frameworks) و چارچوب‌های آلی-کووالانسی (Covalent Organic Frameworks (COF)) بوده‌اند. در این میان، چارچوب‌های آلی کووالانسی به دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای، مانند مساحت سطح بالا، تخلخل بسیار منظم، اندازه منافذ قابل تنظیم و پایداری حرارتی/شیمیایی/مکانیکی بالا، بیش از سایر گزینه‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. چارچوب‌های آلی کووالانسی، پلیمرهای بلوری متخلخل بسیار منظم هستند. این مواد از عناصر سبک مانند هیدروژن، کربن، بور، نیتروژن، اکسیژن و سایر اجزای سازنده آلی تشکیل شده‌اند که می‌توانند از طریق پیوندهای کووالانسی قوی به چارچوب‌های دو بعدی یا سه‌بعدی گسترش یابند. ساختار چارچوب‌های آلی کووالانسی با ایجاد اجزای سازنده آلی متقارن تعیین می‌شوند که شکل هندسی خود را در طول واکنش‌های برگشت‌پذیر حفظ می‌کنند. چارچوب‌های آلی کووالانسی که برای اولین بار توسط یاغی و همکاران در سال ۲۰۰۵ معرفی شدند، اخیراً به‌عنوان انواع جدیدی از جاذب‌ها برای روش‌های مختلف آماده‌سازی نمونه استفاده شده‌اند. با افزودن برخی از گروه‌های عاملی مانند COOH، CHO، NH₂ و OH در منافذ یا سطح خارجی این مواد، جاذب قابلیت بیشتری برای جذب گونه‌های آزمایشی هدف خواهد داشت. بنابراین، انتخاب منطقی جاذب‌های مؤثر،

آماده‌سازی نمونه، جذب و جداسازی گاز، تبدیل شیمیایی، انتقال جرم و ذخیره انرژی و... استفاده شوند.

۳ روش‌های ساخت چارچوب‌های آلی-کووالانسی

همان‌طور که قبلاً بیان شد، چارچوب‌های آلی کووالانسی را می‌توان با انتخاب دقیق گره‌ها و پیونددهنده‌ها و تحت شرایط ساخت خاص، مانند حلال، دما، فشار، زمان واکنش، وجود کاتالیزور و... طراحی کرد و همچنین روش ساخت بهینه، باعث کاهش زمان واکنش و افزایش بازده محصول می‌شود. علاوه بر زمان کوتاه و افزایش بازده، دسترسی به موادی با بلورینگی و مساحت سطح بالا را فراهم می‌کند. در طول دهه گذشته، بسیاری از روش‌ها برای سنتز چارچوب‌های آلی کووالانسی، مانند روش‌های حلال گرمایی (Solvothermal)، یون گرمایی (Ionothermal)، ریزموج (Microwave)، سونوشیمیایی (Sonochemical) و مکانو-شیمیایی (Mechanochemical) مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین، یون گرمایی و مکانیک شیمیایی را می‌توان به‌عنوان روش‌های سنتز سبز نیز طبقه‌بندی کرد [۳]. روش حلال گرمایی، اولین و پرکاربردترین روش برای سنتز COF است. در این روش، ابتدا، فعال‌سازی اجزای سازنده در لوله پیرکس (اتوکلاو) انجام می‌شود، سپس بستر مورد نظر پوشش داده شده، در دمای از پیش تعیین شده ($80-120^{\circ}\text{C}$) در ۲ تا ۹ روز قرار داده می‌شود. محصولات هدف معمولاً به صورت رسوب بوده، برای شستشوی آن می‌توان از حلال‌های آلی، مانند استون استفاده کرد. علاوه بر این، فشار داخلی اتوکلاو می‌تواند عامل مهمی در نظر گرفته شود، زیرا می‌تواند مستقیماً بر بازده واکنش تأثیر بگذارد. روش یون گرمایی به‌عنوان روشی سبز برای اولین بار در سال ۲۰۰۸ برای سنتز COF‌ها استفاده شد که در آن، نمک‌های ذوب شده مانند ZnCl_2 یا مایعات یونی به‌عنوان حلال، عامل کاتالیزوری برای تشکیل جامدات در دماهای بالا (400°C) و فشار مناسب برای کامل شدن واکنش، استفاده می‌شوند. مواد بی‌شکل، بدون نظم مولکولی طولانی‌مدت، متداول‌ترین مونومرهای مورد استفاده در این روش هستند. در روش مکانیک شیمیایی، استفاده از پودر و هاون برای انجام آسیاب دستی توجه بیشتری را به خود جلب کرد، زیرا این روش سبز بوده، دارای ویژگی‌هایی مانند شرایط مناسب، عملکرد آسان، ساده، سریع، بدون حلال و سازگار با محیط‌زیست و در دمای اتاق است. این روش، برای تشکیل COF بر اساس پیوندهای شیف-باز، اعمال می‌کند که در آن، تغییر رنگ در حین آسیاب نشان‌دهنده تشکیل COF است. COF‌های به دست آمده با این روش دارای لایه گرافنی هستند که ناشی از اصلاح

پیوندهای بور، شیف-باز، ایمید، تری‌آزین و ($\text{C}=\text{C}$) اشاره کرد که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد.

الف) پیوندهای بور: این خانواده، شامل حلقه بوروکسین (B_3O_3)، قفس‌های بوروسیلیکات، حلقه استری بورونات ($\text{C}_2\text{O}_2\text{B}$) و اسپیروبورات‌ها هستند که تحت عنوان چارچوب‌های آلی کووالانسی بوروکسین، بوروسیلیکات، استر بورونات و اسپیروبورات شناخته می‌شوند.

ب) پیوندهای شیف-باز: این خانواده، حاوی لیگاند‌های آلی مانند ایمین‌ها، هیدرازون‌ها، آزین‌ها، بتا-کتوآن‌ها، فنازین‌ها یا بنزوکسازول‌ها است. چارچوب‌های آلی کووالانسی مبتنی بر ایمین را می‌توان با تراکم آلدئیدی در حضور کاتالیزوری مانند اسید لوئیس تشکیل داد. چارچوب‌های آلی کووالانسی مبتنی بر هیدرازون را می‌توان از طریق تراکم آلدئیدی هیدرازیدها با کاتالیزوری مانند استیک‌اسید سنتز کرد. هنگامی که هیدرازین با آلدئیدها جفت می‌شود، پیوند آزینی با ساختمان -C=N-N=C- (چارچوب‌های آلی کووالانسی مبتنی بر آزین) برقرار می‌شود. چارچوب‌های آلی کووالانسی مبتنی بر ایمین (β کتون آمین) توسط توتومریزاسیون غیرقابل برگشت انول-کتون گزارش می‌شوند، اگرچه، این برگشت‌ناپذیری، منجر به کاهش تبلور این نوع چارچوب‌های آلی کووالانسی می‌شود.

ج) پیوندهای ایمید: در این خانواده، واکنشی تراکمی بین آمین و انیدرید در دماهای بالا، می‌تواند منجر به تشکیل چارچوب‌های آلی کووالانسی مبتنی بر ایمید شود.

د) پیوندهای تری‌آزینی: این خانواده عموماً از طریق پلیمری‌شدن ساده نیتریل‌های معطر در حضور کاتالیزور مناسبی، مانند ZnCl_2 تهیه می‌شوند و به (Covalent Triazine) (CTF Frame Works-CTFs) معروف هستند.

و) پیوندهای ($\text{C}=\text{C}$): این پیوند از طریق تراکم نووناگل آلدئیدها و بنزین سیانیدها بر پایه کاتالیزوری مناسب به دست می‌آید [۲].

۲-۳ منافذ

تقریباً همه چارچوب‌های آلی کووالانسی دوبعدی، متخلخل (اندازه منافذ 0.64 نانومتر تا $5/8$ نانومتر) و دارای مساحت سطح بالایی (در برخی نمونه‌ها تا $4210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) هستند. چارچوب‌های آلی کووالانسی با ساختارهای مزوپور، دارای شبکه‌های شش‌ضلعی، چهارضلعی و لوزی هستند، در حالی که چارچوب‌های آلی کووالانسی سه‌ضلعی، تمایل به ایجاد ریزمنافذ و منافذ دوگانه دارند. بنابراین، با انتخاب معقول گره‌ها و پیونددهنده‌ها، می‌توان به تنظیم دقیق اندازه منافذ در چارچوب‌های آلی کووالانسی دست یافت که می‌تواند در



شکل ۱ طرح‌واره خواص و مزایای روش‌های مختلف
 (MC و ST، IT، MW، SC) برای ساخت COFها.

را برآورده می‌کنند. بر این اساس، آن‌ها را می‌توان به چهار گروه COF اصلاح‌نشده، COFهای عامل‌دار، چندسازه‌های مبتنی بر COF و غشاهای مبتنی بر COF طبقه‌بندی کرد. علاوه بر این، عامل جذب تنها تحت تأثیر برهم‌کنش‌های بین مولکولی (مانند π - π ، آب‌گریز/آب‌دوستی، الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های واندروالسی) قرار نمی‌گیرد، بلکه توسط ویژگی‌های ذاتی، مانند بارسطوحی، اندازه منافذ، شکل، حالت‌های الکترونیکی، بلورینگی، نسبت سطح به جرم، گروه‌های عاملی ایجاد شده و پوشش سطحی در محیط زیستی COFها نیز قرار می‌گیرد. در ادامه، برخی از جزئیات مهم ساختاری و شرایط سنتز چهار گروه طبقه‌بندی‌شده و نیز برهم‌کنش‌های بین گونه‌های آزمایشی هدف و COFها به تفصیل مورد بحث قرار می‌گیرد.

۴-۱ اصلاح‌نشده COF

تاکنون، برخی از COFهای گزارش‌شده به‌عنوان جاذب استفاده شده‌اند. به‌عنوان مثال، TPB-DMTP-COF، یک COF مبتنی بر ایمین بوده که توسط واکنش شیف-باز بین TAPB و ۲،۵-دی‌متوکسی بنزن-۱،۴-دی‌کاربالدئید در دمای اتاق سنتز شد و از پایداری حرارتی بالا تا 133°C ، مساحت سطح ویژه بزرگ ($1431\text{ m}^2\text{g}^{-1}$)، قطر منافذ بزرگ ($2/32$ نانومتر) بهره می‌برد و ساختار این COF می‌تواند پایداری خود را در اسید و باز حفظ کند. در پژوهش دیگری، SNW-1 (Schiff Base Network-1)، که از واکنش شیف-باز بین ترفتالالدئید و ملامین (در دمای 180°C به مدت ۱۰ ساعت) تشکیل شد، ریخت‌شناسی همگن و پایداری زیادی از خود نشان داد. SNW-1 با اندازه متوسط منافذ $17/47$ نانومتر

ساختار لایه‌های COF در طی این روش است. علاوه بر این، COFهای سنتز شده با این روش، بدون حلال بوده و پایداری حرارتی و شیمیایی قابل‌توجهی را در محیط اسیدی، بازی و خنثی از خود نشان می‌دهند، اما بلورینگی متوسطی دارند. روش مکانیکی شیمیایی علاوه بر مزایایی مانند کاهش هزینه ساخت و بازده بالا، دارای معایبی هم‌چون مساحت سطح ویژه و تخلخل کم در منافذ COFهای حاصل، است. در روش سونوشیمیایی، امواج فراصوت، حباب‌هایی را در حلال القا می‌کند (پدیده‌ای که نام کاواک‌زایی ایجاد می‌شوند و فرو می‌ریزند) که این امر، فشار و دمای بسیار بالایی را ایجاد می‌کند و باعث تحریک و تسریع واکنش‌های شیمیایی می‌شود. با این رویکرد، COF-1 و COF-5 می‌توانند در عرض ۱ ساعت تشکیل شوند که ۴۰۰ برابر کوتاه‌تر از روش تهیه با حلال گرمایی است و منجر به افزایش مساحت سطح ویژه تا $2122\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ می‌شود. علاوه بر این، این روش می‌تواند با وارد کردن حباب‌ها و تولید COF کوچک‌تر با مساحت سطح ویژه بزرگ‌تر، منافذ ساختار COF را تنظیم کند. در سال ۲۰۰۹، روش مایکروویو برای سنتز COFهای بلوری کشف شد که در آن، مونومرها در مخلوطی از حلال‌ها حل شدند و از گاز نیتروژن برای آب‌بندی لوله شیشه‌ای استفاده شد و در نهایت، در دمای 100°C در ریزموج به مدت ۲۰ دقیقه حرارت داده شد [۴]. به‌علاوه، این رویکرد می‌تواند برای سامانه‌های بدون پوشش نیز استفاده شود و COFهای مبتنی بر ایمین، β -کتوآمین، تریازین، ملامین و بور را ایجاد کند. تهیه COF به روش Room-temperature (RT) یکی از ساده‌ترین و مقرون‌به‌صرفه‌ترین روش‌ها است. در مقایسه با روش Solvothermal (ST)، مساحت سطح چارچوب آلی کووالانسی ساخته‌شده در روش RT ($885\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) بالاتر از مساحت سطح چارچوب آلی کووالانسی سنتز شده با استفاده از روش ST ($537\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) است. اخیراً، COFهای مبتنی بر ایمین کشف شده که می‌توان آن‌را به راحتی در دمای اتاق و جو محیط سنتز کرد. مقایسه و مزایای روش‌های مختلف ساخت برای سنتز COFها در شکل ۱ نشان داده شده است.

۴ طبقه‌بندی و سازوکار جذب COFها

باوجود تعداد زیاد COF گزارش‌شده، تعداد کمی از آن به‌طور مستقیم برای آماده‌سازی نمونه‌های آزمایشی استفاده شده است. COF ایده‌آل برای آماده‌سازی نمونه باید دارای ویژگی‌هایی، مانند مساحت سطح بزرگ‌تر، اندازه منافذ ریزتر، پایداری شیمیایی/حرارتی بالاتر، ظرفیت جذب بالاتر و قابلیت انتقال سریع جرم باشد و اکثر COFها این الزامات

پلی اکسومتالات‌ها، MOFها و سایر COFها، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در اینجا، طرح‌واره‌ای از چندسازه‌های مبتنی بر COF با جزئیات ارائه می‌شود.

۴-۳-۱ COF مغناطیسی (MCOF)

انواع مختلفی از چندسازه‌های مغناطیسی مانند گرافن- Fe_3O_4 ، اکسیدگرافن- Fe_3O_4 ، نانوذرات مغناطیسی تثبیت‌شده با مایع یونی، زئولیت- Fe_3O_4 ، MOF مغناطیسی، MIP مغناطیسی (پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی)، COF مغناطیسی و ... در حال حاضر به‌عنوان جاذب‌های در حال توسعه هستند. در میان آن‌ها، COF مغناطیسی به دلیل خواص مغناطیسی قابل توجه، پایداری، زیست‌سازگاری و جداسازی سریع با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی، توجه بیشتری را به خود جلب کرده است. اکثر COFهای مغناطیسی از اکسید آهن (Fe_3O_4)، به‌عنوان نانوذرات مغناطیسی استفاده می‌کنند. طیف گسترده‌ای از روش‌ها برای ساخت COF مغناطیسی استفاده شده است. یکی از پرکاربردترین روش‌ها، رشد در جای COF در اطراف نانوذرات Fe_3O_4 است که منجر به ساختار هسته-پوسته برای COF مغناطیسی می‌شود [۵]. نانو ساختارهای پوسته هسته دارای مزایایی هستند که مانع از تجمع هسته‌های مغناطیسی و کاهش هدررفت مغناطیس می‌شوند در حالی که امکان اصلاح سطح را فراهم می‌کنند. این اصلاحات می‌تواند آب‌دوستی COF را تا حد زیادی بهبود بخشد، نیروهای واندروالس را افزایش دهد و به گونه‌های آزمایشی هدف اجازه دهد وارد مجاری داخلی شود و همچنین می‌تواند مکان‌های واکنش‌پذیرتری را برای برهم‌کنش انباشته $\pi-\pi$ بین حلقه‌های بنزن در COF فراهم کند. گروه‌های نیترو روی سطح این COF می‌توانند پیوند هیدروژنی با گونه آزمایشی هدف را ایجاد کند، که می‌تواند برهم‌کنش بین جاذب و گونه آزمایشی هدف را بیشتر تقویت کند [۶].

۴-۳-۲ COFهای فلزی

ادغام یون‌های فلزی در COFهای متخلخل برای تولید COFهای فلزی، می‌تواند بر برخی محدودیت‌های ذاتی، مانند چگالی نسبتاً کمتر، نیروهای مولکولی بین لایه‌ای ضعیف تر و آب‌گریزی بالاتر، غلبه کند. علاوه بر این، حضور فلزات، ظرفیت جذب مولکول‌های گازی و سپس، جذب از طریق نیروهای اتصال الکترواستاتیکی که قوی‌تر از نیروهای واندروالس هستند را بهبود می‌بخشد. سنتز COFهای فلزی را می‌توان به دو روش فلزدار کردن از پایین به بالا و روش پس‌استز، تقسیم کرد. در

به‌عنوان جاذب برای تعیین گونه‌های آزمایشی هدف کمیاب، مانند سولفونامیدها در پیکره پیچیده استفاده شده است.

۴-۲ COFهای عامل‌دار

علاوه بر COFهای اصلاح‌نشده، برخی از COFها، به‌عنوان COFهای عامل‌دار بررسی و سنتز شده‌اند. عامل‌دار کردن روش ساده‌ای برای ارائه COF با پیکره دقیق شیمیایی و ساختاری برای کاربردهای خاص است. از این رو، بر خلاف سیلیکاژل و زئولیت‌ها که در آن‌ها، عامل‌دار کردن به راحتی انجام می‌شود، چالش عامل‌دار کردن مواد COF را می‌توان با ۳ روش الف) ترکیب و کمپلکس‌سازی در COFها، ب) تبدیل گروه‌های عاملی و ج) اصلاح COFها با تشکیل پیوند کووالانسی همراه با واکنش کلیک، انجام داد.

الف) ترکیب و کمپلکس در COFها: وجود بخش‌های بی‌پیریدین و ایمیدازول و واحدهای پورفیرین/فنانترویلین در اجزای سازنده COFها، قادر به کیلیت شدن هستند که می‌تواند پیوندهایی با ایمین‌ها و بتا-کتون آمین‌ها به‌عنوان لیگاند، برای هماهنگی با یون‌های فلزی توسط گروه هیدروکسیل ایجاد کنند. ب) تبدیل گروه‌های عاملی: این روش، امکان دسترسی به سایر گروه‌های عاملی را فراهم می‌کند. استفاده از روش سیلانی‌شدن ساده می‌تواند جاذب جدید را ایجاد کند. جالب توجه است که برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و اثرات آب‌گریز دو نیروی محرکه بین این COF با بار مثبت و گونه‌های آزمایشی با بار منفی در فرایند استخراج وجود دارد.

ج) اصلاح COFها با تشکیل پیوند کووالانسی همراه با واکنش کلیک: برخی از اجزای سازنده، مانند گروه‌های آزیدی قادر به واکنش با آلکین‌ها از طریق واکنش کلیک، برای ادغام گروه‌های عاملی مختلف بر روی دیواره‌های منافذ هستند.

۴-۳ چندسازه‌های مبتنی بر COF

COFها، دارای ساختارهای بلوری پایدار، مساحت سطح بالا و اندازه منافذ یکنواخت هستند که به آن‌ها اجازه می‌دهد در انتقال سریع جرم برای مولکول‌های مهمان شرکت کنند. در مقایسه با MOFها، آن‌ها هیچ واحد فلزی در ساختار خود ندارند تا با مولکول‌های آب یا حلال‌ها تعامل داشته باشند که ساختار آن‌ها را ضعیف کند. همچنین، عملکرد قابل تنظیم پیکربندی COFها، می‌تواند انتخاب‌پذیری آن‌ها را برای طیف گسترده‌ای از اهداف کاربردی بهبود بخشد. بنابراین، مطالعه چندسازه‌های مبتنی بر COFها با مواد مختلف، مانند نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات اکسید فلز/فلز، سیلیس، نانومواد کربنی، پلیمرها،

حالت اکسایش خود تشکیل شوند و می‌توانند بیش تر به ایزو پلی‌آنیون (مانند پارا تنگستات، متا تنگستات، دکا تنگستات) و هتروپلی‌آنیون (مانند کگین، اندرسون-اوانس، ولز-داسون) طبقه‌بندی شوند. با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی خاص پلی‌اکسومتالات‌ها، می‌توان آن‌ها را در حوزه وسیعی از تحقیقات، مانند کاتالیزور، جاذب مغناطیسی، حوزه پزشکی و غیره به کار برد. اگرچه این خانواده، دارای مزایای بسیاری، مانند استحکام ساختاری، ماهیت ردوکس چند الکترونی برگشت‌پذیر و پایداری حرارتی است، اما به‌عنوان گونه‌های منفرد، معایبی هم‌چون، حالیت کم، سطح کم و در بعضی از شرایط واکنش مانند pH، ناپایداری، بنابراین چندسازه‌های مبتنی بر پلی‌اکسومتالات به‌عنوان ابزاری برای افزایش پایداری آن مورد توجه قرار گرفته است. به طور کلی، دو روش برای سنتز آن‌ها وجود دارد: (۱) پلی‌اکسومتالات‌ها به‌عنوان اجزای سازنده در تولید چارچوب‌های کووالانسی-آلی (POM COF) استفاده شوند و (ب) پلی‌اکسومتالات‌ها در COF‌ها محصور شوند (POM@COF). توجه به این نکته مهم است که مساحت سطح، اندازه منافذ و حجم منافذ چندسازه POM@COF در مقایسه با COF اصلاح‌نشده کاهش یافته است.

۴-۳-۷ چندسازه‌های MOF-COF

MOF‌ها، دارای ویژگی‌های منحصر به فردی مانند مکان‌شناسی‌های ساختاری متنوع، اندازه منافذ قابل تغییر و مساحت سطح قابل تنظیم و پایداری حرارتی بالا هستند. اما پایداری شیمیایی پایین در بسیاری از حلال‌ها و در بعضی از شرایط (محیط اسیدی و بازی)، قابلیت استفاده مجدد کم، تکرارپذیری کم، گزینش‌پذیری کم و هزینه ساخت بالا از خود نشان داده‌اند [۹]. از سوی دیگر، COF‌ها، ساختارهای فیزیکی پایداری دارند و در محیط‌های اسیدی و بازی قابل نگه‌داری هستند و در مقایسه با MOF‌ها، پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی دارند. جالب توجه است که ترکیب هم‌افزایی MOF و COF (چندسازه‌های MOF-COF) منجر به غلبه بر این محدودیت‌ها می‌شود که می‌تواند از طریق روش‌های مختلفی، مانند اصلاح کووالانسی پسا سنتزی و اصلاح سطح به کار رود. در برخی موارد، وجود نانوذرات مغناطیسی می‌تواند منافذ MOF‌ها را مسدود کرده، ظرفیت جذب و عملکرد آن‌ها را کاهش دهد. بنابراین، اصلاح سطح MOF‌های مغناطیسی با استفاده از COF‌هایی با پایداری بالا، مساحت سطح بالا و ظرفیت جذب بالا می‌تواند این مشکل را حل کند. در این راستا، چندسازه $Fe_3O_4@MOF@COF$ با روش‌های اصلاح سطح و رشد سطحی در سه مرحله، تولید شده است. ابتدا، $Fe_3O_4@SiO_2$

روش پایین به بالا، اجزای سازنده با پیش‌ساز فلزی از قبل اصلاح می‌شوند، در حالی که پیش‌ساز فلزی از روش فلزدار کردن پسا سنتز، به سطح منافذ چارچوب‌های ایجاد شده متصل می‌شود [۷].

۴-۳-۳ چندسازه Silica@COF

COF‌ها به‌عنوان فاز ساکن برای HPLC استفاده شده‌اند، اما شکل نامنظم آن‌ها، منجر به عملکرد ضعیف می‌شود. با این حال، COF‌های ترکیب شده با سیلیس می‌توانند از مزایای منحصر به فرد سیلیس مانند اندازه ذرات یکنواخت، پایداری بالا، سطح بالا، ظرفیت جذب بالا و سهولت اصلاح بهره ببرند. چنین چندسازه‌هایی به‌طور گسترده برای فرایندهای استخراج و جداسازی که در آن چندسازه‌های کروی یکنواخت $SiO_2@COF$ می‌توانند تولید شوند، استفاده شده‌اند. در این راستا، از روش‌های مختلفی برای سنتز چندسازه‌های Silica@COF استفاده می‌شود که عبارتند از: الف) رشد درجا COF‌ها روی پوسته خارجی سیلیس ب) رویکرد لایه‌به‌لایه، ج) روش سنتز درجا و د) روش هسته‌زایی و رشد ناهمگن.

۴-۳-۴ چندسازه‌های CNM-COF

ترکیبی از COF‌ها با CNM‌ها، مانند CNT، گرافن و لیاف کربنی با خواص منحصر به فرد، از جمله استحکام مکانیکی بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و سطح بالا و ظرفیت جذب بالا، امکان‌پذیر است [۸].

۴-۳-۵ چندسازه‌های COF-پلیمر

استفاده مستقیم از برخی COF‌ها به‌عنوان جاذب در روش‌های تجزیه‌ای، به دلیل فشار برگشتی بالا و اندازه ذرات کوچک آن‌ها دشوار است. این COF‌ها پس از خشک شدن به دلیل مساحت سطح بالای آن‌ها که منجر به کاهش مکان‌های جذب موجود و تضعیف عملکرد جذب می‌شود، تمایل به جمع شدن دارند. از سوی دیگر، پلیمرهایی، مانند نانوالیاف الکتروسیسی شده با برخی ویژگی‌های شگفت‌انگیز مانند نسبت سطح بزرگ به حجم، اندازه کوچک و انعطاف‌پذیر در عملکردهای سطحی، آن‌ها را به‌عنوان ماده زیرلایه در چندسازه‌های پلیمری COF معرفی می‌کند و می‌تواند از بسیاری مشکلات جلوگیری کند.

۴-۳-۶ چندسازه‌های COF مبتنی بر پلی‌اکسومتالات

پلی‌اکسومتالات، خوشه‌های اکسید-فلز آنیونی مجزا هستند که می‌توانند توسط برخی از فلزات واسطه در بالاترین

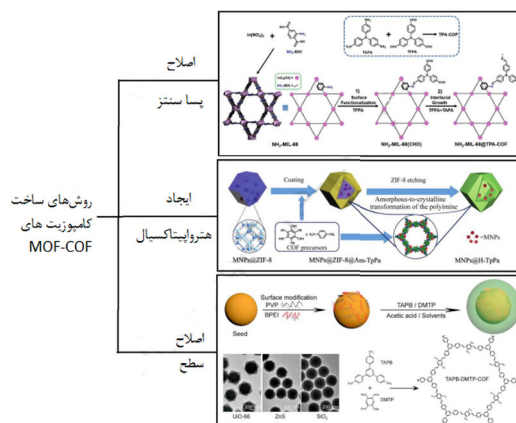
غلبه بر این محدودیت‌ها وجود دارد.

۴-۴ غشاهای مبتنی بر COF

جداسازی مبتنی بر غشا، به دلیل بهره‌وری انرژی، مزایای زیست محیطی، عملکرد بالا، آسان و سادگی، به طور گسترده استفاده می‌شود. همچنین، غشاها از هزینه کم، استحکام مکانیکی خوب و انعطاف‌پذیری بالا بهره می‌برند. COFها و مشتقات آنها را می‌توان برای تهیه غشاهایی استفاده کرد که بر محدودیت‌های نفوذپذیری و گزینش‌پذیری غشاهای پلیمری غلبه کنند. اخیراً، روش‌های مختلفی برای ساخت غشاهای مبتنی بر COF مانند رویکردهای بالا به پایین و پایین به بالا، توسعه یافته‌اند. که در آن COFها در ابتدا در بسترهای پلیمری ادغام می‌شوند تا غشاهای چندسازه‌ای یا غشاهای ماتریس مخلوط را تهیه کنند، در رویکرد بالا به پایین، COFهای از پیش سنتز شده بر روی بستر متخلخل با دو روش پوشش داده می‌شوند: انباشته‌سازی لایه‌به‌لایه (Layer-by-Layer) و انباشته‌سازی ترکیبی. در انباشته‌سازی لایه‌به‌لایه، COFها در حلال پراکنده می‌شوند و COFهای پراکنده با استفاده از روش‌های رایج مانند غربال‌گری (خلأ و فشار) و پوشش غوطه‌وری بر روی پایه‌های متخلخل مختلف پوشانده می‌شوند. علاوه بر این، COFهایی با بارهای مخالف را می‌توان با برهم‌کنش الکترواستاتیکی پوشش داد. در روش از پایین به بالا، اجزای سازنده COF بر روی بسترهای ماکرو منفذ/بدون تخلخل با رشد درجا یا به کمک روش‌هایی که منجر به ساخت غشاهای یکنواخت و پیوسته با بلورینگی بالا می‌شود رشد می‌کنند.

۵ پایداری COFها

جاذب ایده آل، باید پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی داشته

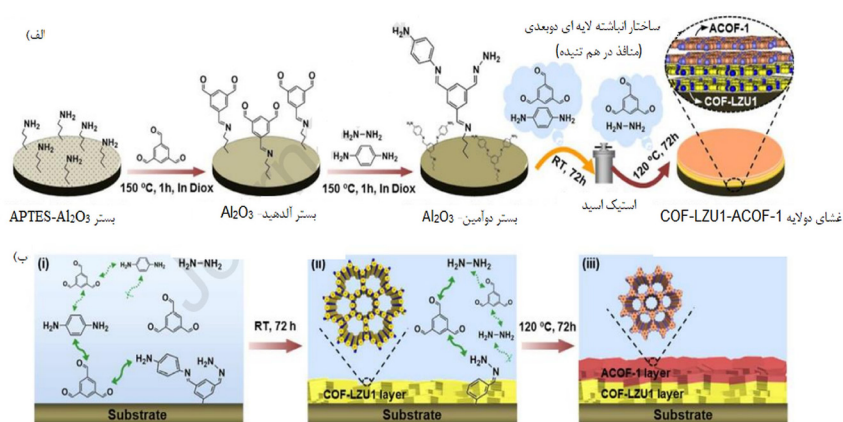


شکل ۲ روش‌های مختلف ساخت چندسازه‌های MOF-COF.

با واکنش نانوذرات Fe_3O_4 و تترااتوکسی‌سیلان به دست می‌آید. پس از آن، ۲-آمینوترتالیک اسید به DMF اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه، فراصوت شد. از طرف دیگر، مخلوط $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ در ZrCl_4 در DMF تهیه و به محلول قبلی اضافه شد و در دمای 120°C تحت هم‌زدن مکانیکی با دور ۴۵۰ به مدت ۳۶ ساعت حرارت داده شد. پراکندگی مطلوب و خاصیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@MOF$ پس از رشد COF روی سطح MOF مغناطیسی حفظ می‌شود و ظرفیت جذب این چندسازه را می‌توان با ایجاد چندسازه COF به MOF مغناطیسی افزایش داد [۱۰].

۸-۳-۴ چندسازه COF-COF

اگرچه ساخت لایه نازک COF بدون نقص که به شدت به سطح بستر متصل شود و تنظیم اندازه منافذ COFها برای جذب مولکول‌های گاز دشوار است، اما راه‌های مختلفی، مانند معرفی گروه‌های عاملی در COFها برای کاهش اندازه منافذ و تهیه غشاهای چندسازه، از جمله دو COF مختلف برای تهیه چندسازه‌های COF-COF برای



شکل ۳ الف) طرح‌واره سنتز چندسازه‌های ACOF-1 COF-LZU1 توسط سنتز ST، ب) طرح‌واره واکنش‌ها و رشد چندسازه‌های COF-COF.

که این ویژگی‌ها، عمدتاً به دلیل ترکیب با GO هستند.

۶ استفاده از COF به عنوان جاذب

مواد متخلخل، مانند چارچوب‌های فلز-آلی، زئولیت‌ها، کربن‌های ریزمتخلخل و مزوپور، سیلیس مزومتخلخل و COF ها بیشتر برای کارهای تجزیه ای و عملی استفاده می‌شوند. در این میان، زئولیت‌ها و مواد مرتبط با آنها، اگرچه بسیار پایدار هستند، اما به دلیل عدم تنوع و تخلخل کم، عملکرد جذب خوبی از خود نشان نمی‌دهند. از سوی دیگر، مواد کربنی و سیلیس‌دار نیز بسیار پایدار بوده، دارای گروه‌های عاملی هستند، اما به دلیل قابلیت تنظیم محدود و ماهیت یکنواخت، کاربرد آنها در زمینه‌های خاص محدود است. اگرچه MOFها از نظر ترکیب و عملکرد قابل تنظیم و همچنین دارای منافذ متعدد و قابل دسترس هستند، اما پایداری آنها کم است و اغلب برای کاربرد عملی کافی نیستند. این عیب را می‌توان از طریق ترکیب کردن برخی از ویژگی‌های COFها با بسیاری از مزایای MOFها، برطرف کرد و به دلیل ساختار منحصربه‌فرد و خواص فیزیکی/شیمیایی مانند درصد بلورینگی بالا، مساحت سطح بالا، اندازه و شکل منافذ قابل تنظیم، پایداری بالا، به عنوان مواد جاذب کارآمد در نظر گرفت. اخیراً، COFها به عنوان جاذب‌های مؤثر و گزینشی به‌طور گسترده در روش‌های استخراج مبتنی بر جذب مانند MSPE، DSPE، SPE و SPME در مواردی مانند آلاینده‌های آلی و غیر آلی، مواد غذایی و نمونه‌های زیستی استفاده شده‌اند. برای مثال، $\text{TpBD}-(\text{CF}_3)_2$ جذب و گزینش‌پذیری بالایی نسبت به ایوپروفن در میان سایر آلاینده‌های دارویی آب‌دوست مانند دیکلوفناک سدیم، آمپی‌سیلین و استامینوفن در $\text{pH}=2$ از خود نشان داد. مساحت سطح بزرگ $870 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و اندازه مولکولی ایوپروفن برای ورود به منافذ این COF مناسب است که به افزایش ظرفیت جذب کمک می‌کند.

۷ روش‌های استخراج با استفاده از جاذب‌های مبتنی

بر COF

۷-۱ SPE

SPE به عنوان فن کم هزینه و آسانی برای تغلیظ و خالص سازی گونه‌های آزمایشی هدف، شناخته می‌شود. SPE از بازده استخراج بالا، سادگی عملکرد، استفاده از جاذب‌های مختلف بهره می‌برد. بنابراین، یافتن جاذب‌های جدید با سازوکار جذب/واجذب سریع، ظرفیت جذب بالا و گزینش‌پذیر برای فنون آماده‌سازی نمونه، ضروری است. اخیراً، چندسازه‌های مبتنی بر COF/COF به عنوان مواد متخلخل جدید به عنوان جاذب

باشند. پایداری COF به استحکام پیوند بین اجزای لایه‌ها و نیروهای بین لایه‌ای بستگی دارد. همچنین، با توجه به پیوندهای کووالانسی در ساختار COFها و ماهیت بلوری آنها، COFها دارای پایداری حرارتی بالا بین 250°C تا 570°C هستند. علاوه بر این، استحکام پیوندهای شیمیایی، نوع پیوند و اندازه منافذ، پایداری شیمیایی کلی COFها را تعیین می‌کنند. رویکردهای پیشرفته برای تثبیت COFها بر اساس معرفی توتومری شدن انولی-کتونی یا برهم‌کنش‌های بین‌لایه‌ای در ساختارهای COF است. اگرچه COFهای مبتنی بر بوروکسین و استرهای بورونات، دارای بلورینگی و پایداری حرارتی بالاتری نسبت به سایرین هستند، اما تقریباً در آب ناپایدار هستند. زیرا، مولکول آب، ابتدا به محل‌های اسید لوئیس در مرکز بور COF اصلاح‌نشده حمله می‌کند و حلقه پنج‌ضلعی آن را می‌شکند. سپس، مولکول آب دیگری، پیوند استری بورونات باقی‌مانده را جدا می‌کند و با کاهش موانع واکنش، آب‌کافت را تسریع می‌بخشد. بیشتر COFهای مبتنی بر نیتروژن مانند پیوندهای ایمین، آزین و هیدرازون به دلیل ماهیت الکترونی غنی خود، پایداری هیدرولیتیکی قابل توجهی از خود نشان می‌دهند. توجه به این نکته مهم است که برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی مختلف مانند پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ این COFها می‌تواند پایداری شیمیایی آنها را افزایش دهد [۱۱]. بنابراین، برای گسترش کاربردهای عملی COFها در بخش‌های مختلف شیمی تجزیه، پایداری COFها را می‌توان از طریق (۱) تبدیل پیوند، (۲) برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی درون مولکولی و (۳) هیبرید شدن COFها با مواد دیگر افزایش داد.

(۱) تبدیل پیوندی: تبدیل پیوند ایمین با چرخه‌سازی به حلقه‌های بنزوکسازول با استفاده از اکسیدان برای حفظ مکان‌شناسی، بلورینگی و تخلخل و افزایش پایداری حرارتی و شیمیایی COF پیشنهاد شد.

(۲) برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی درون مولکولی: روشی مفید برای افزایش پایداری و تبلور COFهای حجیم، معرفی پیوند هیدروژنی درون‌مولکولی با افزودن ویژگی‌های OH- در مجاورت مراکز شیف-باز در نظر گرفته شد.

(۳) هیبرید شدن COFها با مواد دیگر: اکسیدگرافن (GO)، به عنوان پیونددهنده، می‌تواند از طریق روش ST با TpPa-1 COF هیبرید شود که از آن، به عنوان ماده جاذب برای حذف اورانیوم (VI) و یون‌های یوروپیم (III) از محلول استفاده شده است. در این روش، COFهای رشد یافته بر روی GO می‌توانند از طریق پیوندهای $\pi-\pi$ یکدیگر را تثبیت کنند و قابلیت استفاده مجدد، نرخ جذب و همچنین سینتیک را می‌توانند بهبود بخشند

DSPE به سه روش DSPE معمولی که با هم زدن نمونه همراه است، DSPE گردابی که با استفاده از مخلوط‌کن گردابی انجام می‌پذیرد و DSPE با کمک فراصوت، تقسیم‌بندی می‌شوند. اساس DSPE و D- μ SPE، مبتنی بر تشکیل برهم‌کنش‌های قوی بین گونه‌های آزمایشی هدف و ماده جاذب است. با توجه به بازیابی ضعیف یا فرایندهای غیرقابل بازیافت بسیاری از جاذب‌های شناخته‌شده، انتخاب جاذب پایدار و با ظرفیت بالا همچنان چالش برانگیز است. اخیراً COFها به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان جاذب در روش DSPE استفاده شده‌اند. سازوکار جذب در روش DSPE با استفاده از COFها به‌عنوان جاذب را می‌توان با به دام انداختن گونه‌های آزمایشی در ساختار منافذ COFها یا تشکیل احتمالی برهم‌کنش الکترواستاتیک بین گروه‌های عاملی گونه‌های آزمایشی هدف و جاذب تعریف کرد [۱۵ و ۱۶]. چندسازه‌های مبتنی بر MOF@COF نیز می‌توانند نامزدی عالی برای DSPE باشند. چندسازه هسته-پوسته نیز به‌عنوان جاذب برای تشخیص داروهای ضدالتهاب غیراستروئیدی استفاده می‌شود. پوسته بیرونی این جاذب توسط COF پوشیده شده است، بنابراین در آب پایدار است. به‌طور کلی، روش DSPE به‌عنوان روشی ساده، سریع، قابل اعتماد، کارآمد و قابل تکرار شناخته می‌شود.

۳-۲ MSPE

همان‌طور که قبلاً بیان شد، MSPE نوعی روش DSPE است که از جاذب‌های مغناطیسی استفاده می‌کند. جالب توجه است که سانتریفیوژ یا غربال‌گری برای این روش ضروری نیست، بلکه میدان مغناطیسی خارجی ساده می‌تواند جاذب‌ها را به راحتی از پیکره نمونه جدا کند. در همین حال، جاذب‌های غیر پراکنده نیز می‌توانند در استخراج مغناطیسی استفاده شوند، که در آن لایه نازکی با نانوذرات مغناطیسی پوشانده شده، برای ریزاستخراج گونه‌های آزمایشی هدف اعمال می‌شود. توجه به جاذب‌های مغناطیسی به طرز چشم‌گیری افزایش یافته و مواد چندسازه/هیبرید مغناطیسی حاوی نانوذرات مغناطیسی، عملکرد استخراج عالی را نشان می‌دهند. اخیراً ترکیبی از عملکرد استخراج عالی COFها و جداسازی سریع مغناطیسی MSPE تحقیقات گسترده‌ای را به خود جلب کرده است که جالب توجه است و COFهای مغناطیسی برای استخراج طیف گسترده‌ای از گونه‌های آزمایشی هدف در نمونه‌های مختلف استفاده شده‌اند. اخیراً، COFهای مبتنی بر MCNT، که در آن‌ها CNTها توسط نانوذرات مغناطیسی و COF پوشش داده می‌شوند، به‌عنوان جاذب‌های ایده آل برای MSPE توجه را به

در SPE استفاده شده‌اند که عملکرد استخراجی منحصربه‌فرد و عالی نشان می‌دهند. توجه به این نکته مهم است که استفاده از COFها به‌عنوان جاذب در SPE در سال ۲۰۱۲ آغاز شد، زمانی که CTFها برای اولین بار برای جذب ترکیبات آلی فرار و در نهایت اندازه‌گیری توسط HPLC-UV استفاده شدند. پس از آن، COFها به دلیل خواص ساختاری جالب خود به جاذب‌های محبوب تبدیل شدند. برخی از مقالات اخیر برای یافتن رابطه منطقی بین ساختار COFها و گونه‌های آزمایشی هدف مورد بررسی قرار گرفت. سطح وسیع COFها می‌تواند گونه‌های آزمایشی با غلظت بسیار کم مانند اکسیدهای فلزی، رنگ‌های آلی، آنزیم‌ها و غیره را به دام بیندازد که این ویژگی منجر به افزایش حساسیت و انتخاب‌پذیری آن می‌شود [۱۲]. علاوه بر این، COF مبتنی بر ایمین (BFCOF) می‌تواند برای خالص‌سازی و تغلیظ نیترومیدازول‌ها از نمونه‌های آبی، با ایجاد برهم‌کنش‌های انباشته‌ای π - π بین حلقه‌های ایمیدازول هتروسیکلیک آروماتیک NDZs و حلقه‌های بنزن و حلقه‌های هتروسیکلیک BF COF استفاده شود [۱۳]. تشکیل احتمالی پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های انباشته آب‌گریز و π - π بین آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین در نمونه‌های غذایی و چارچوب آلی-کووالانسی SCU-1، مسئول بازده استخراج بالاتر جاذب مبتنی بر نانوالیاف PAN@COFSCU-1 است [۱۴]. ترکیب منطقی COFها با مواد دیگر می‌تواند منجر به ویژگی‌های مثبت مختلفی شود که نه تنها ظرفیت استخراج بالا، بلکه گزینش‌پذیری خوبی را نیز فراهم می‌کند. به دنبال این اصل، وجود پوسته COF آب‌گریز در سطح یک MIL-68 آب‌دوست می‌تواند چندسازه‌های MIL-68@COF را با پایداری بهتر ایجاد کند و می‌تواند برای تعیین سولفونامیدها در نمونه‌های آب و غذا استفاده شود. در نتیجه، جاذب‌های مبتنی بر COF در SPE حساسیت و گزینش‌پذیری رضایت‌بخشی نسبت به گروه‌های مختلف گونه‌های آزمایشی هدف در نمونه‌های حقیقی/کمپلکس در سطوح پایین دارند که به سازوکارهای مختلف جذب مانند الکترواستاتیک، برهم‌کنش π - π ، پیوند هیدروژنی و الکترواستاتیک، انباشتگی π - π ، پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های آب‌گریز/آب‌دوست نسبت داده می‌شود.

۴-۲ DSPE

DSPE یا D- μ SPE بر اساس پراکندگی مستقیم جاذب در نمونه حاوی گونه‌های آزمایشی هدف است. برخی از جاذب‌های مبتنی بر ذرات مغناطیسی را می‌توان توسط میدان مغناطیسی خارجی جمع‌آوری کرد که به‌عنوان DSPE مغناطیسی شناخته می‌شود.

قابل مدیریت برای SPME شناخته می‌شود. با این حال، SSW قبل از عمل پوشش‌دهی نیاز به برخی اصلاحات دارد: ابتدا، بستر باید با آب یا سایر حلال‌ها تمیز شود تا ناخالصی‌های آن حذف شود و سپس با محلول‌های اسیدی (مانند HF یا HCl) برای ایجاد سطح ناهموار، پیش‌آماده‌سازی شود. پس از این، COFها با روش‌هایی مانند الف) پوشش مستقیم با چسب، ب) غوطه‌وری در تعلیقی و ج) رشد در محل پوشش داده می‌شوند [۱۹ و ۱۸].

۸ نتیجه‌گیری

در طول سال‌های اخیر، COFها به دلیل تخلخل بالا، وجود گروه‌های عاملی متعدد در چارچوب خود و پایداری طولانی در شرایط مختلف، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. COFها از نظر طراحی و ساختاری و جهت‌گیری خاص پیوندهای کووالانسی بین گره‌ها و پیوندهای همدان، انواع مکان‌شناسی‌ها و اندازه منافذ قابل تنظیم، مورد مطالعه قرار گرفتند. در حال حاضر، مطالعه COFها و چندسازه‌های آنها در روش‌های آماده‌سازی نمونه، هنوز در مراحل اولیه خود هستند و تمرکز اصلی عمدتاً بر روی COFهای مغناطیسی است، در حالی که بسیاری از COFهای جدید و پیشرفته هنوز کشف نشده‌اند. بنابراین، زمینه‌های جدیدی از تحقیقات را برای توسعه COFها به‌عنوان جاذب‌های همه‌کاره باز می‌کند. علاوه بر این، سازوکار استخراج بین COFها و گونه‌های آزمایشی هدف را می‌توان با برهم‌کنش‌های میزبان-میهمان، آب‌دوست یا آب‌گریز، پیوند هیدروژنی، انباشتگی π - π ، الکترواستاتیک و دوقطبی-دوقطبی توصیف کرد که به مساحت سطح COFها و همچنین نوع آن بستگی دارد. با این حال، برخی از محدودیت‌ها مانند پراکندگی ضعیف پودرهای COF در حلال‌ها را می‌توان با استفاده از چندسازه‌های مبتنی بر COF برطرف کرد. بنابراین، چندسازه‌های مبتنی بر COF به‌عنوان جاذب می‌توانند در روش‌های مختلف استخراج مبتنی بر جاذب مانند MSPE، DSPE، SPE و SPME استفاده شود. این بررسی همچنین می‌تواند راهنمایی بالقوه در مورد COFهای مختلف/جدید با پایداری، انتخاب‌پذیری و کارایی بالا برای رویکردهای مختلف آماده‌سازی نمونه ارائه دهد. همچنین، توسعه بیشتر، عمدتاً بر اساس طراحی و ساخت یا اصلاح موثر COFهای جدید برای روش‌های خاص

خود جلب کرده‌اند. روش MSPE از عملیات ساده، هزینه کم، زمان استخراج کوتاه، جداسازی فاز راحت، تکرارپذیری خوب و سازگاری با محیط‌زیست استفاده می‌شود و از مشکلات فشار برگشتی بالا یا مسدود شدن بستر پر شده در طول SPE یا مشکلات در روند جداسازی DSPE جلوگیری می‌کند.

۴-۷ SPME

SPME بر اساس توزیع تعادلی گونه‌های آزمایشی هدف بین فاز استخراجی و محلول نمونه است. در این روش نمونه‌برداری تلفیقی، جداسازی گونه‌های آزمایشی هدف، تغلیظ، خالص‌سازی و تزریق تنها در یک مرحله و با مصرف کم حلال انجام می‌شود. در اینجا، گونه‌های آزمایشی هدف را می‌توان بر روی سطح جاذب‌های پوشش داده شده در بستر نگه‌دارنده استخراج کرد. پیکربندی روش SPME را می‌توان به حالت ساکن (لیف SPME، استخراج جذبی نوار هم‌زن، ریزاستخراج لایه نازک، و SPME پخشی) و حالت متحرک آن (ریز استخراج در سرنگ بسته‌بندی شده، SPME درون لوله، SPME درون سوزنی و ریزاستخراج مویرگی) تقسیم‌بندی کرد [۱۷]. توجه به این نکته ضروری است که مواد پوشش داده شده باید از نظر حرارتی، شیمیایی و مکانیکی پایدار باشند. بنابراین، توسعه مواد جاذب جدید، به ویژه، آن‌هایی که مساحت سطح بالا و ساختار متخلخل بالایی دارند، بسیار مطلوب است. اخیراً، COFها به‌شدت مورد مطالعه قرار گرفته، به‌عنوان بستری برای SPME استفاده می‌شوند و پایداری و تخلخل زیادی را نشان می‌دهند، که می‌تواند جایگزین بسترهای تجاری معمولی با طول عمر کم و گزینش‌پذیری ضعیف شود.

۴-۷-۱ تهیه پوشش‌های SPME بر اساس COFها

SPME لیفی، پرکاربردترین روش در SPME است که فاز استخراجی به‌عنوان بستر روی لیف بیرونی پوشانده می‌شود. بستر اصلی برای لیف SPME مبتنی بر COF، سیلیس ذوب‌شده (Fused Silica, FS) یا سیم‌های فولادی ضدزنگ (Stainless-Steel Wires, SSW) است. اگرچه FSها قطره‌های متفاوتی دارند و اصلاح آن‌ها بسیار آسان است، اما از طبیعت شکننده و خواص مکانیکی پایین‌تر رنج می‌برند. از سوی دیگر، SSW به‌عنوان بستری قوی، کم‌هزینه، در دسترس و

مراجع

- Xia Z., Zhao Y., & Darling S.B., Covalent Organic Frameworks for Water Treatment, *Advanced Materials Interfaces*, 8, 2170005, **2021**.
- Chen R., Shi J., Ma Y., Lin G., Lang X., & Wang C, Designed Synthesis of a 2D Porphyrin Based sp² Carbon Conjugated Covalent Organic Framework for Heterogeneous Photocatalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, 58, 6430-6434, **2019**.
- Chen Y., Li W., Wang X.H., Gao R.Z., Tang A.N., & Kong D.M, Green Synthesis of Covalent Organic Frameworks Based on Reaction Media, *Materials Chemistry Frontiers*, 5, 1253-1267, **2019**.
- Lohse M.S., & Bein T., Covalent Organic Frameworks: Structures, Synthesis, and Applications, *Advanced Functional Materials*, 28, 1705553, **2018**.
- Lu J., Wang R., Luan J., Li Y., He X., Chen L., & Zhang Y., A Functionalized Magnetic Covalent Organic Framework for Sensitive Determination of Trace Neonicotinoid Residues in Vegetable Samples, *Journal of Chromatography A*, 1618, 460898, **2020**.
- Zhang M., Li J., Zhang C., Wu Z., Yang Y., Li J., Fu F., & Lin Z, In-situ Synthesis of Fluorinated Magnetic Covalent Organic Frameworks for Fluorinated Magnetic Solid-phase Extraction of Ultratrace Perfluorinated Compounds from Milk, *Journal of Chromatography A*, 1615, 460773, **2020**.
- Huang J., Liu X., Zhang W., Liu Z., Zhong H., Shao B., Liang Q., Liu Y., Zhang W., & He Q., Functionalization of Covalent Organic Frameworks by Metal Modification: Construction, Properties and Applications, *Chemical Engineering Journal*, 404, 127136, **2021**.
- Wang J., Yang X., Wei T., Bao J., Zhu Q., & Dai Z, Fe-Porphyrin-based Covalent Organic Framework as a Novel Peroxidase Mimic for a One-pot Glucose Colorimetric Assay, *ACS Applied Bio Materials*, 1, 382-388, **2018**.
- Rahmati Z., Khajavian R., & Mirzaei M, Anisotropy in Metal-organic Framework Thin Films, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 8, 3581-3586, **2021**.
- Li W.T., Shi W., Hu Z.J., Yang T., Chen M.L., Zhao B., & Wang J.H, Fabrication of Magnetic Fe₃O₄@ Metal Organic Framework@ Covalent Organic Framework Composite and its Selective Separation of Trace Copper, *Applied Surface Science*, 530, 147254, **2020**.
- Jin E., Li J., Geng K., Jiang Q., Xu H., Xu Q., & Jiang D., Designed Synthesis of Stable Light-emitting Two-dimensional sp² Carbon-conjugated Covalent Organic Frameworks, *Nature Communications*, 9, 1-10, 2018.
- Zhang C., Yuan H., Lu Z., Li Y., Zhao L., Zhang Z., & Li G., β-Ketoenamine Linked Covalent Organic Framework Absorbent for Online Micro Solid Phase Extraction of Trace Levels Bisphenols in Plastic Samples, *Journal of Separation Science*, 45, 1493-1501, **2022**.
- Hong Z., Dong, Y., Wang R., & Wang G., Evaluation of a Porous Imine-based Covalent Organic Framework for Solid-phase Extraction of Nitroimidazoles, *Analytical Methods*, 14, 627-634, **2022**.
- Wang R., Li C., Li Q., Zhang S., Lv F., & Yan Z, Electrospinning Fabrication of Covalent Organic Framework Composite Nanofibers for Pipette Tip Solid Phase Extraction of Tetracycline Antibiotics in Grass Carp and Duck, *Journal of Chromatography A*, 1622, 461098, **2020**.
- Li W.-T., Hu Z.-J., Meng J., Zhang X., Gao W., Chen M.-L., & Wang J.-H., Zn-based Metal Organic Framework-covalent Organic Framework Composites for Trace Lead Extraction and Fluorescence Detection of TNP, *Journal of Hazardous Materials*, 411, 125021, **2021**.
- Gao Y., Gao M., Chen G., Tian M., Zhai R., Huang X., Xu X., Liu G., & Xu D., Facile Synthesis of Covalent Organic Frameworks Functionalized with Graphene Hydrogel for Effectively Extracting Organophosphorus Pesticides from Vegetables, *Food Chemistry*, 352, 129187, **2021**.
- Hansen F.A., & Pedersen-Bjergaard S., Emerging Extraction Strategies in Analytical Chemistry, *Analytical Chemistry*, 92, 2-15, **2019**.
- Wang Z., He M., Chen B., & Hu B, Triazine Covalent Organic Polymer Coated Stir Bar Sorptive Extraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography for the Analysis of Trace Phthalate Esters in Mineral Water and Liquor Samples, *Journal of Chromatography A*, 1660, 462665, **2021**.
- Chen A., Guo H., Luan J., Li Y., He X., Chen L., & Zhang Y., The Electrospun Polyacrylonitrile/covalent Organic Framework Nanofibers for Efficient Enrichment of Trace Sulfonamides Residues in Food Samples, *Journal of Chromatography A*, 1668, 462917, **2022**.

