

واژه‌های کلیدی:

جامدهای میکرومتخلخل،
ساختارهای متخلخل
آلی-فلزی،
پلیمرهای آلی
میکرومتخلخل،
MOP

چارچوب‌های پلیمرهای آلی میکرومتخلخل

عاطفه نصراصفهانی، فاطمه رفیع منزلت*

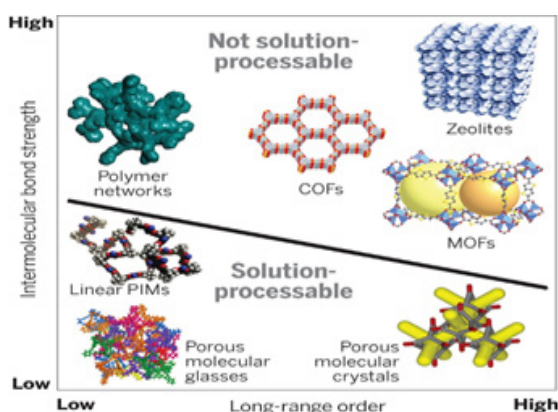
اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده‌ی شیمی، گروه شیمی پلیمر

چکیده ...

جامدهای میکرومتخلخل دسته مهمی از مواد با اندازه منافذ کمتر از ۲ نانومتر هستند که در دهه‌های اخیر مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. توسعه چارچوب‌های آلی-فلزی میکرومتخلخل (MOFs) و خواص منحصر به فرد آن‌ها منجر به جلب توجه بیشتر به سمت سایر جامدهای میکرومتخلخل با تنوع و تطبیق پذیری بیشتر گشت. پلیمرهای آلی میکرومتخلخل (MOPs) موادی هستند که از عناصر سبک و غیرفلزی جدول تناوبی تشکیل شده‌اند. این مواد قابلیت بالایی را در کاربردهایی نظیر: ذخیره‌سازی و انتقال مواد، انرژی، تصفیه، جداسازی و کاتالیزورها نشان می‌دهند. تنوع ساختاری بالاتر به دلیل تنوع مونومرها و روش‌های سنتز، پایداری فیزیکی-شیمیایی، کنترل اندازه حفره و عاملیت سطح حفره، امکان سنتز در مقیاس بزرگ، قابلیت جداسازی و جذب بیشتر و بازیافت راحت‌تر از مزایای آن‌ها نسبت به MOFs است. MOPها به چهار دسته کلی تقسیم می‌شوند که شامل: پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج (CMPs)، پلیمرهای ذاتاً میکرومتخلخل (PIMs)، پلیمرهای متخلخل با درصد اتصالات شبکه‌ای بالا (HCPS) و چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) هستند. از بین این مواد، COFها آرایش یافته و بلوری هستند و بقیه، ساختار آمورف و بی‌نظم دارند. در این مقاله ابتدا به انواع ساختارهای متخلخل، سنتز و کاربرد آن‌ها اشاره می‌شود و سپس به پلیمرهای آلی میکرومتخلخل به‌طور خاص، همراه با مرور مثال‌هایی از مقالات پرداخته می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

frafiemanzelat@chem.ui.ac.ir



شکل ۱ تصاویر سه بعدی انواع ساختارهای میکرومتخلخل [۳].

دارای ساختاری بلوری و آرایش یافته هستند، بقیه، ساختاری آمورف و بی نظم دارند (شکل ۱) [۳].

۲-۲ دسته بندی مواد متخلخل از نظر اندازه منافذ

از نظر اندازه حفره مواد متخلخل در صورتی که (۱) اندازه منافذ از ۲ نانومتر کمتر باشد، جزو مواد میکرومتخلخل (۲) اندازه منافذ بین ۲ تا ۵۰ نانومتر باشد جزو مواد مزومتخلخل (۳) اندازه منافذ بیشتر از ۵۰ نانومتر باشد جزو مواد ماکرومتخلخل دسته بندی می شوند. اصطلاح نانومتخلخل معمولاً به مواد میکرومتخلخل و مزومتخلخل تعلق می گیرد [۴].

۲-۳ دسته بندی شبکه های متخلخل پلیمری

شبکه های متخلخل پلیمری از نظر مورفولوژی به دو دسته تقسیم می شوند: (۱) شبکه های بلوری و (۲) شبکه های آمورف. شبکه های متخلخل بلوری از ساختارهای کاملاً منظم با اندازه منافذ یکنواخت تشکیل شده اند که اندازه و ابعاد این منافذ به ساختار مونومرهای تشکیل دهنده آن بستگی دارد. پلیمرهای متخلخل بلوری معمولاً از پیوندهای برگشت پذیر تشکیل شده اند که واکنش های تراکمی برگشت پذیر امکان تشکیل محصول پایدار از نظر ترمودینامیکی را فراهم می کنند. مواد آلی میکرومتخلخل بلوری، منافذ منظم خوبی دارند اما بلورینگی لزوماً پیش نیاز ساختارهای با تخلخل بالا نیست. در واقع برخی از بالاترین مقادیر سطح منفذ اندازه گیری شده با آزمون BET که دال بر تخلخل بالا است، مربوط به ساختارهای پلیمری آمورف بوده است. شبکه های پلیمری آمورف دارای ساختارهای بی نظمی هستند و دامنه اندازه منافذ آن ها وسیع تر است اما برخی از شبکه های آمورف توزیع اندازه منافذ باریکی دارند [۵].

۱ مقدمه

مواد متخلخل، ترکیبی از فاز جامد و منافذی است که در بین فاز جامد شکل می گیرند. ویژگی های اصلی مواد متخلخل که وابسته به منافذ آن است شامل: تخلخل، اندازه و توزیع منافذ، شکل و مورفولوژی منافذ، عاملیت سطح منافذ و مساحت سطح ویژه آن است. تخلخل مهم ترین عاملی است که مستقیماً روی خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی این مواد تأثیر می گذارد. مواد متخلخل به طور گسترده در اطراف ما وجود داشته، نقش های اساسی و متنوعی در بسیاری از جنبه های زندگی دارند. از جمله زمینه های کاربردی این مواد می توان به: مدیریت انرژی، میرایش لرزش ها، ذخیره گازها، عایق حرارتی، جذب صدا، فوم ها، ساختارهای ساندویچی، کامپوزیت های خودترمیم، سوانگاری (کروماتوگرافی)، تبادل یون، کاتالیزور، جداسازی، غشا و صافی، جذب، تصفیه مایعات و گازها، استفاده در سامانه های رهایش دارو، مهندسی بافت، حسگرها، تهیه نانومواد، سلول های خورشیدی و... اشاره کرد که دلیل اهمیت علمی و صنعتی مطالعه آن ها را آشکار می کند. جامدهای متخلخل با وجود سبکی، از استحکام ساختاری نسبتاً بالا و تراکم جرمی کمی برخوردارند و مثل بسیاری از ساختارهای متخلخل طبیعی مانند چوب و استخوان رفتار می کنند [۱، ۲].

۲ دسته بندی مواد متخلخل

۲-۱ دسته بندی مواد متخلخل از نظر ساختار

اسکلت ساختاری مواد متخلخل مثل زئولیت ها و سیلیکات های مزومتخلخل و مواد آلی-فلزی (MOFs) یا پلیمرهای کوردینه شده فلزی (PCPs) از ساختارهای معدنی است و اخیراً مواد متخلخل از نوع چارچوب های آلی متخلخل (POFs) ساختارهایی از جنس مواد آلی را نیز شامل می شوند. مواد آلی متخلخل به دو دسته عمده تقسیم می شوند: (۱) ساختارهای کووالانسی (۲) ساختارهای غیر کووالانسی. ساختارهای آلی قفس مانند بلوری، جزو ساختارهای غیر کووالانسی مواد آلی متخلخل محسوب می شوند. ساختارهای پلیمری آلی متخلخل شامل: (۱) پلیمرهای با درصد اتصالات شبکه ای بالا (HCPS) (۲) پلیمرهای ذاتاً متخلخل (PIMs) (۳) چارچوب های آلی کووالانسی (COFs) (۴) ساختارهای آروماتیکی متخلخل (PAFs) و (۵) پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج (CMPs) هستند. ساختارهای کووالانسی مواد آلی متخلخل دارای تخلخل بالا بوده، متشکل از عناصر سبک و اتصالات کووالانسی قوی هستند. به جز COFs که

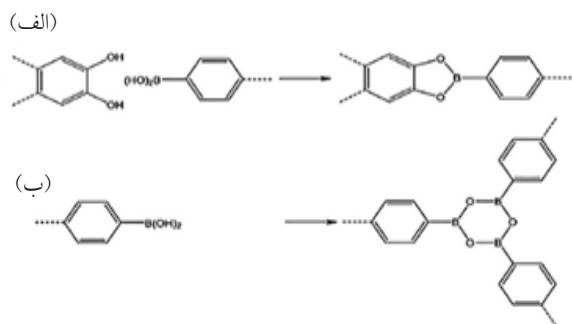
پلیمرهای آلی میکرومتخلخل به طور کامل از عناصر سبک و غیرفلزی مثل کربن، هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن و بور تشکیل شده‌اند و با بهره‌مندی از روش‌های سنتزی آشنا و ساده شیمی آلی در حال تبدیل شدن به گروه مهمی از مواد میکرومتخلخل هستند. این ساختارها نسبت به سایر جامدهای متخلخل دارای مزایایی هستند از جمله: (۱) انتخاب وسیعی از مونومرها، که امکان ایجاد گروه‌های عاملی مختلفی را در دیواره منافذ فراهم می‌کند. (۲) شبکه‌های پلیمری میکرومتخلخل می‌توانند با استفاده از بلوک‌های ساختاری و واکنش‌های آلی متنوع تشکیل شوند که باعث انعطاف‌پذیری و تنوع ساختار برای دستیابی به خواص مطلوب در منافذ می‌شود. (۳) تهیه آن‌ها، فناوری مقیاس‌پذیری است و در حال حاضر سامانه‌هایی وجود دارد که به صورت تجاری در مقیاس بزرگ تولید می‌شوند [۸].

۴-۱ روش‌های سنتز پلیمرهای آلی میکرومتخلخل

در سال‌های اخیر، چندین نوع واکنش برای توسعه انواع MOP استفاده شده است. اساس سنتز COFها بعضی از واکنش‌های تراکمی است. COF-5 از طریق واکنش تراکمی اسیدهای بروئیک و دی‌ال‌ها با تشکیل حلقه‌های بروکسین ایجاد می‌شود و COF-1 از واکنش خودتراکمی اسیدهای بروئیک تشکیل می‌شود. این واکنش‌های تراکمی برگشت‌پذیر بوده، باعث تشکیل محصولی کاملاً پایدار از نظر ترمودینامیکی می‌شود (شکل ۳) [۹].

در سنتز پلیمرهای ذاتاً متخلخل واکنش تشکیل حلقه‌ی دی‌اکسان مطرح است. تشکیل حلقه‌ی دی‌اکسان، بین یک مونومر ارتو دی‌هیدروکسی و یک مونومر ارتو دی‌هالید (معمولاً دی‌فلوئورید و در بعضی موارد دی‌کلرید) رخ می‌دهد (شکل ۴) [۱۰].

برای سنتز پلیمرهای متخلخل با درصد اتصالات شبکه‌ای بالا



شکل ۳ واکنش تشکیل COFها (الف) COF-5 (تشکیل حلقه‌ی بروکسین) و (ب) COF-1 (تشکیل حلقه‌ی بروکسین) [۹].

۳ ساختارهای متخلخل آلی-فلزی

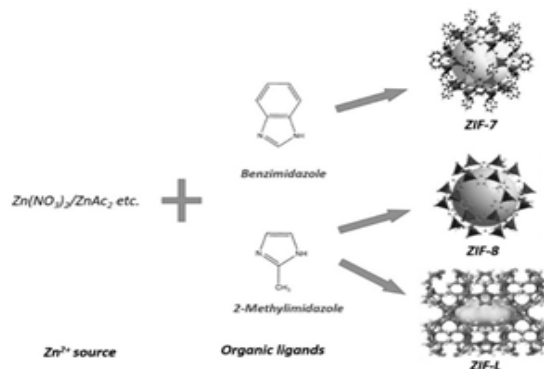
(Metal Organic Frameworks (MOFs))

ساختارهای آلی فلزی، از یون‌های فلزی یا خوشه‌های کوردینه‌شده به لیگاندهای آلی تشکیل شده‌اند و ساختارهای یک، دو یا سه‌بعدی را تشکیل می‌دهند. این نوع ساختارها را می‌توان زیرمجموعه پلیمرهای کوردینه‌شده با ساختار متخلخل در نظر گرفت. در این نوع ساختارها لیگاندهای آلی معمولاً به عنوان بست عمل می‌کنند و باعث اتصال یون‌ها و خوشه‌های فلزی در ساختار می‌شوند. اساس سنتز این ساختارها بر پایه مخلوط دو محلول حاوی فلز و ماده آلی در فاز مایع در حضور حلال خالص یا مجموعه‌ای از چند حلال است. طیف وسیعی از اتم‌های فلزی در شرایط اکسیدی و پایدار خود مانند فلزات واسطه، فلزات اصلی یا فلزات خاک‌های کمیاب برای تهیه چارچوب‌های آلی-فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. ساختارهای MOF معمولاً بیشترین کاربرد را در ذخیره‌گازهایی مثل هیدروژن و دی‌اکسیدکربن دارند. از دیگر کاربردهای آن‌ها تصفیه و جداسازی گازها، کاربرد به عنوان کاتالیزور، ابررساناها و رهایش دارو است. با وجود کاربرد گسترده، معایبی از قبیل انتخاب‌پذیری کم در جداسازی، ظرفیت جذب کم، غیرقابل بازیافت بودن و تنوع محدود شکل حفره دارند که استفاده از آن‌ها را در بعضی از موارد محدود می‌کند (شکل ۲) [۶،۷].

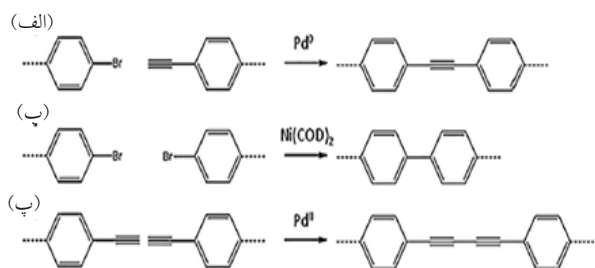
۴ پلیمرهای آلی میکرومتخلخل

(Microporous Organic Polymers (MOP))

ساختارهای پلیمری آلی میکرومتخلخل همان‌طور که اشاره شد شامل: چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs)، پلیمرهای ذاتاً میکرومتخلخل (PIMs)، پلیمرهای با درصد اتصالات شبکه‌ای بالا (HCPS) و پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج (CMPs) هستند.



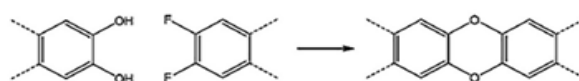
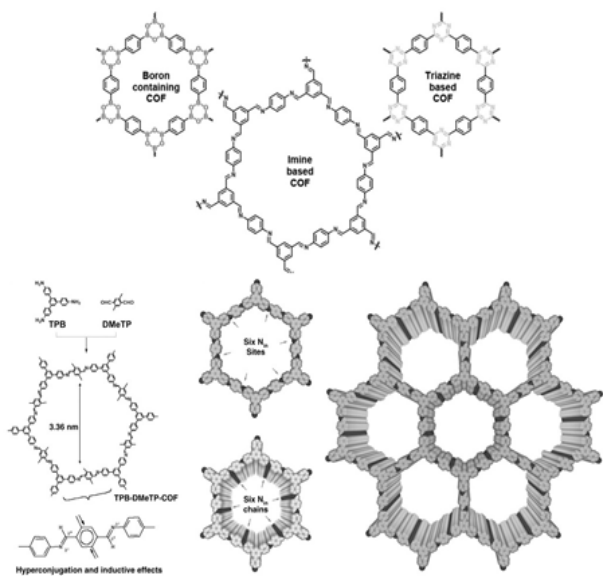
شکل ۲ تصویر سه‌بعدی ساختارهای متخلخل آلی-فلزی [۶].



شکل ۶ واکنش های سنتز پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج (الف) واکنش جفت شدن سونوگاشیرا، (ب) واکنش جفت شدن یاماموتو و (پ) واکنش جفت شدن اکسایشی [۱۲].

مختلفی از قبیل: ذخیره و جداسازی گاز، کاتالیزورها، حسگرها، جذب مولکول های کوچک و سامانه های تحویل دارو، کاربرد دارند (شکل ۷) [۱۳، ۱۴].

ساده ترین دسته از این مواد COF-1 است که از طریق واکنش خودتراکمی بنزن ۱،۴- دی برونیک اسید با حذف آب تشکیل می شود. ساختار آن آرایشی شش ضلعی از حلقه های بنزن است که توسط حلقه های B_3O_3 به هم متصلند (شکل ۸) [۱۴]. ساختار COF-5 مشابه COF-1 آرایش شش ضلعی داشته و از واکنش تراکمی بین ۱،۴-دی برونیک اسید و هگزا هیدروکسی تری فنیلن که توسط اتصالات BC_2O_2 به هم متصل شده اند، تشکیل می شود [۱۵].



شکل ۴ سنتز پلیمر ذاتاً متخلخل از طریق واکنش تشکیل حلقه ی دی اکسان [۱۰].

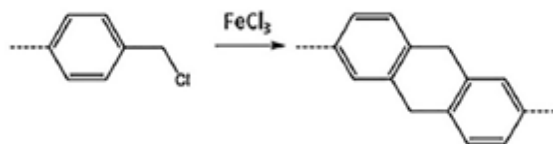
(HCPS)، واکنش آلکیل دار کردن فریدل-کرافت معمولاً کاربرد دارد (شکل ۵) [۱۱].

اساس تشکیل پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج، واکنش هایی است که در شکل ۶ مشاهده می شود. این واکنش ها شامل واکنش جفت شدن سونوگاشیرا (که در طی آن یک آلکین با یک آریل یا وینیل هالید در حضور کاتالیزور پالادیم واکنش می دهند)، جفت شدن یاماموتو (که در آن پیوندهای کربن-کربن از ترکیبات آریل هالوژن دار در حضور کاتالیزور فلزی تشکیل می شوند) و جفت شدن اکسایشی (واکنشی که معمولاً در حضور کاتالیزور فلزی انجام می شود و در طی آن دو ترکیب از طریق واکنش اکسایش به هم متصل می شوند) است [۱۲].

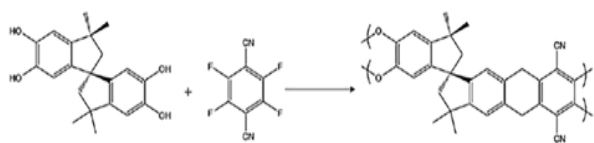
۴-۲ ساختارهای آلی کووالانسی

(Covalent Organic Frameworks (COFs))

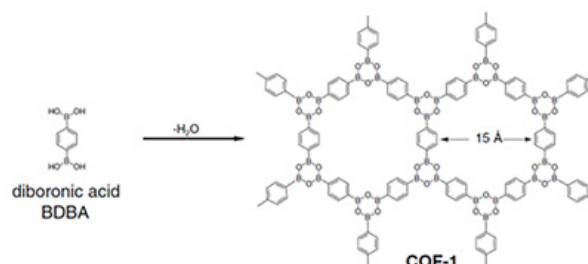
ساختارهای آلی کووالانسی، جامدهای آلی دو یا سه بعدی با ساختارهای متنوعی از بلوک های ساختمانی اند که با پیوندهای قوی کووالانسی به هم متصل شده اند. COF ها متخلخل و بلوری اند و به طور کامل از عناصر سبک هیدروژن، بور، کربن، نیتروژن و اکسیژن تشکیل شده اند که با موادی مثل الماس، گرافیت و بورنیتريد شناخته شده اند. تهیه مواد COF از بلوک های ساختمانی، ساختارهایی را ایجاد می کند که کاربردهای متنوعی در تهیه مواد سبک وزن دارند. اولین ساختارهای آلی کووالانسی که COF-1 و COF-5 نام گرفتند، تحت شرایط حلال-گرمایی معمولاً با استفاده از مخلوط دی اکسان/ مزیتیلن سنتز شدند. روش های دیگری مانند میکروویو، یون گرمایی، سونوشیمی نیز استفاده می شوند. با توجه به خواص این مواد، در زمینه های



شکل ۵ سنتز پلیمر متخلخل با درصد اتصالات شبکه ای بالا از طریق واکنش آلکیل دار کردن فریدل-کرافت [۱۱].



شکل ۹ واکنش سنتز پلیمر ذاتاً متخلخل خطی [۱۶].



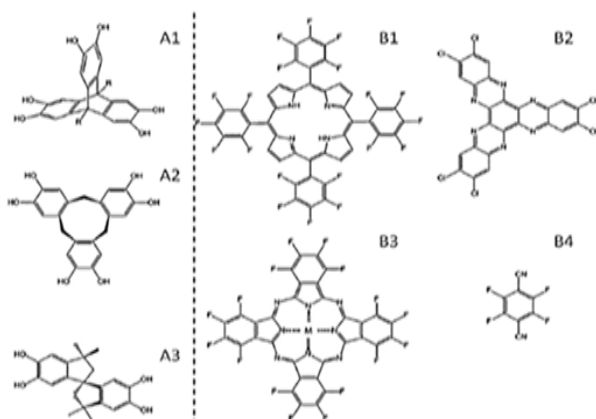
شکل ۸ تشکیل ساختار COF-1 از طریق واکنش خودتراکمی بنزن ۴،۱ دی بروئیک اسید [۱۴].

۴-۴ پلیمرهای متخلخل با اتصالات شبکه‌ای بالا Hyper-Crosslinked Polymers (HCPs)

پلیمرهای متخلخل با میزان اتصالات شبکه‌ای بالا (HCPs)، از جمله اولین مواد کاملاً میکرومتخلخل آلی با خواص جالب توجه هستند. اساس ساخت HCPها مانند سایر مواد شبکه‌ای است (مثل رزین‌های ماکرومتخلخل) اما گسترش اتصالات شبکه در این مواد باعث می‌شود که شبکه کاملاً سخت شده، به راحتی دچار فروپاشی نشود. در نتیجه منجر به ساختاری با اندازه منافذ کوچک و سطح و حجم زیاد تخلخل می‌شود (شکل ۱۱) [۱۹]. یکی از اولین پلیمرهای آلی میکرومتخلخل سنتز شده از مونومرهای غیراستایرنی، HCPهای کاربونیول است که ناحیه سطحی تا $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ نشان می‌دهد. برای سنتز این مواد ابتدا از طریق واکنش لیتیشن، ترکیب دی بروموبای فنیل، لیتیم دار شده و سپس با اضافه کردن دی متیل کربنات منجر به اتصال بای فنیل‌ها از طریق گروه‌های C-OH شده و باعث ایجاد ساختار پلیمر میکرومتخلخل شبکه‌ای با درصد اتصالات بالا می‌شود (شکل ۱۲) [۱۹،۲۰].

۴-۵ پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج Conjugated Microporous Polymers (CMPs)

این پلیمرها را می‌توان زیرمجموعه‌ای از پلیمرهای (HCPs)

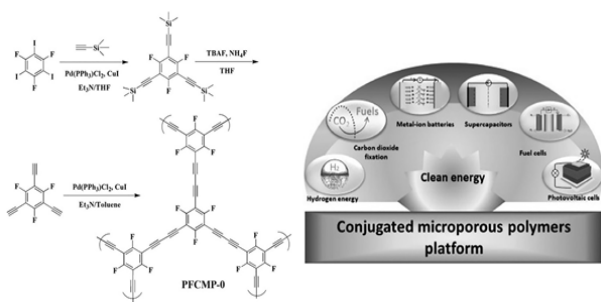


شکل ۱۰ ساختار مونومرهای تشکیل دهنده پلیمرهای ذاتاً متخلخل شبکه‌ای [۱۷،۱۸].

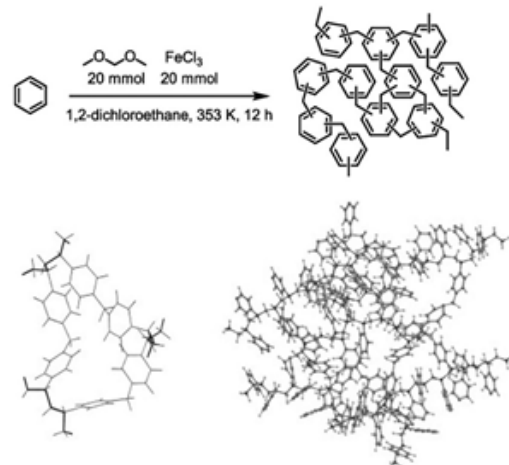
۳-۴ پلیمرهای ذاتاً میکرومتخلخل (Polymers of intrinsic microporosity (PIMs))

برای سنتز این دسته از پلیمرهای نانومتخلخل، از واکنش تراکمی غیر برگشت پذیر استفاده می‌شود که در نهایت زنجیرهای پلیمری در حالت جامد به طور غیر موثری در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. بدین معنی که زنجیرها در حالت کاملاً فشرده قرار نمی‌گیرند و بین آن‌ها فضای خالی وجود دارد. تخلخل در این پلیمرها ناشی از وجود مونومرهای سخت و خمیده‌ای است که دارای اتم کربن چهاروجهی هستند که در نهایت باعث ایجاد محل احتمالی خالی بین زنجیرهای درهم تابیده پلیمر (حفره) می‌شود. این حفره باعث می‌شود که زنجیرهای پلیمر نتوانند فضا را به طور موثر پر کنند و باعث ایجاد حجم آزاد بین زنجیرهای پلیمر شده و در نهایت با خروج حلال باعث ایجاد تخلخل در پلیمر می‌شود. این پلیمرها در کاربردهایی نظیر ذخیره گازها، جداسازی و به عنوان کاتالیزور قابلیت بالایی دارند. از واکنش تشکیل دی اکسان بین مونومر ارتو-دی-هیدروکسی و مونومر ارتو-دی-هالید (که معمولاً از دی فلئورید یا دی کلرید است) برای تشکیل پلیمر خطی ذاتاً متخلخل استفاده می‌شود و در صورتی که یکی از مونومرها بیشتر از دو جفت هالید داشته باشد پلیمر ذاتاً متخلخل شبکه‌ای تشکیل می‌شود. در شکل ۹ از واکنش بین مونومر ارتو-دی-هیدروکسی ارزان و دردسترس که به دلیل داشتن اتم کربن چهاروجهی، ساختار خمیده‌ای دارد و می‌تواند باعث ایجاد محل خالی در زنجیرهای پلیمر شود و مونومر ارتو-دی-فلئورید برای تهیه پلیمر ذاتاً متخلخل خطی استفاده شده است [۱۶].

اولین پلیمرهای ذاتاً متخلخل سنتزی بر پایه ی فتالوسیانین‌ها (B3) و پورفیرین‌ها (B1) بودند. همان‌طور که مشاهده می‌شود این مونومرها بیشتر از یک جفت هالید در ساختار خود دارند و در نتیجه منجر به تشکیل پلیمرهای ذاتاً متخلخل شبکه‌ای می‌شوند (شکل ۱۰) [۱۷،۱۸].



شکل ۱۳ مثالی از واکنش سنتز CMP و کاربردهای آن.



شکل ۱۱ ساختار پلیمر متخلخل با درصد اتصالات شبکه‌ای بالا [۱۹].

کربن و ترکیبات مضر ناشی از سوزاندن سوخت‌های فسیلی به کار رود [۲۲-۲۴]. (۳) در صنعت با تولید غشا از این گونه مواد برای جداسازی گازی به خصوص، از سایر گازها به کار می‌رود [۲۵]. (۴) در ذخیره و تبدیل انرژی که در تهیه سلول‌های خورشیدی کاربرد دارد. (۵) جذب بخارات ید که اهمیت ویژه‌ای در جذب ید رادیواکتیو ناشی از زباله‌های هسته‌ای دارد. (۶) استفاده در مخازن‌های دو لایه (۷) استفاده به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن که کاربرد ویژه‌ای در واکنش‌های آلی دارند (این کاتالیزورها نسبت به کاتالیزورهای فلزی همگن ارزان تر بوده، قابل بازیافت نیز هستند) [۲۶]. (۸) تصفیه آب که اهمیت زیادی در صنعت برای حذف رنگ‌های آلی و یون‌های سمی آب دارد [۲۷] می‌توان اشاره کرد [۲۷-۲۲].

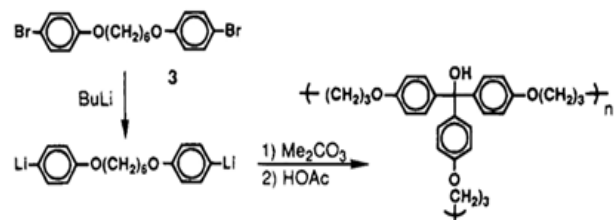
خواص انتخابی جذب گاز پلیمرهای آلی متخلخل به منظور کاربرد آن‌ها در زمینه جداسازی و ذخیره گازها اهمیت ویژه‌ای دارد. از این رو در پژوهشی که توسط ساداک انجام گرفت، سه نوع چارچوب میکرومتخلخل پلیمری از واکنش دی‌کاربازول با سه نوع اتصال‌دهنده دی‌متوکسی متان، دی‌متوکسی بنزن و سیانوریک کلرید سنتز و پس از تحلیل، خواص جذب گاز آن‌ها برای گازهای CO ، O_2 ، CH_4 ، CO_2 و H_2 و همچنین جذب گاز انتخابی آن‌ها برای گازهای CO_2/O_2 ، CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 ، تحت فشار محیط در سه دمای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. از مقایسه نتایج حاصل از این پژوهش می‌توان پی‌برد که روش پلیمرشدن و نوع اتصال‌دهنده تأثیر به‌سزایی بر خصوصیات جذب گاز و جداسازی پلیمرهای متخلخل دارد [۲۲].

پلیمرهای متخلخل شبکه‌ای با درصد اتصالات شبکه‌ای بالا به دلیل مزیت‌های ویژه‌ای که در انتخاب مونومر، پایداری حرارتی، سطح زیاد، شرایط واکنش و ... دارند، دسته مهمی از پلیمرهای آلی متخلخل محسوب می‌شوند. لذا در پژوهشی جمال محمد و همکارانش دو نوع پلیمر متخلخل با درصد اتصالات

دانست. این دسته از پلیمرها از چندین پیوند کربن-کربن و حلقه‌های آروماتیکی تشکیل شده‌اند که در نهایت شبکه مزدوج وسیعی را شکل می‌دهند. در نتیجه این پلیمرها خواص شناخته‌شده‌ی پلیمرهای خطی مزدوج را به همراه مزایای متخلخل بودن دارند. اولین پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج در سال ۲۰۰۷ گزارش شدند و از واکنش شدن سونوگاشیرا برای اتصال هالیدهای آروماتیکی به آلکین‌های آروماتیک استفاده شد و منجر به تشکیل شبکه‌های پلی‌اریلن‌اتیلن شد (شکل ۱۳) [۲۱].

۵ برخی پژوهش‌ها در زمینه تهیه و کاربرد پلیمرهای آلی میکرومتخلخل

از جمله کاربردهای این دسته از پلیمرها به (۱) ذخیره‌سازی گازهایی مثل هیدروژن و متان که اهمیت ویژه‌ای در صنعت برای ذخیره‌سازی گازهای طبیعی به عنوان جایگزین سوخت‌های فسیلی و کاهش انتشار کربن دارد. (۲) جذب گازهای هیدروژن و CO_2 و ترکیبات آروماتیکی که در صنعت می‌تواند برای حذف



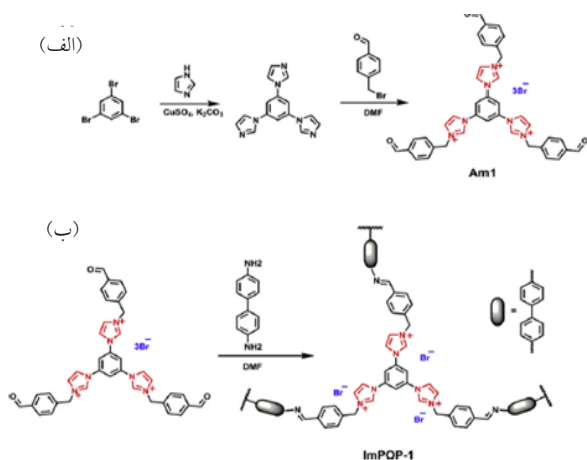
شکل ۱۲ واکنش تشکیل پلیمر متخلخل با درصد شبکه‌ی بالا از ترکیب دی‌بروموبای فینیل [۱۹].

اکسید فلزی باعث تشکیل کامپوزیت پلیمری با تراکم توده بالاتر، توزیع اندازه ذرات باریک و فعالیت کاتالیزوری بالا در فرایند پلیمر شدن اتیلن شد [۲۶].

آلودگی آب به دلیل مقدار زیاد پساب‌های حاصل از فعالیت‌های صنعتی به معضلی جهانی تبدیل شده است. آلودگی آب ناشی از ترکیبات یونی مثل رنگ‌های آلی و یون‌های فلزی سمی هم برای انسان و هم محیط زیست مضر هستند. در سال‌های اخیر پلیمرهای آلی متخلخل قدرت جذب و حذف بالایی را برای آلاینده‌ها در سامانه‌های آبی برای تصفیه آب نشان داده‌اند. در پژوهشی ابتدا، مولکول کاتیونی که دارای مکان‌های پلیمر شونده آلدئیدی است طراحی و سنتز شد. سپس با مولکول‌های بنزیدین واکنش داده، ترکیب Am1 سنتز شد. سپس مونومرهای کاتیونی با بنزیدین بدون نیاز به کاتالیزور و از طریق واکنش باز شیف به یکدیگر متصل شده، در نتیجه ساختار پلیمری آلی متخلخل ایجاد شد. از آنجایی که پلیمر متخلخل کاتیونی بود، قابلیت جذب بالا، انتخاب پذیری عالی و سرعت بالایی را در حذف آلاینده‌های آنیونی مثل رنگ‌های آلی و یون‌های فلزی معدنی نشان داد و به این طریق باعث تصفیه آب شد (شکل ۱۵) [۲۷].

۶ نتیجه گیری

سنتز و کاربرد پلیمرهای آلی میکرومتخلخل، حوزه جدید و مهمی در صنعت و پژوهش است که رشته‌هایی مثل شیمی و علوم مواد را دربر می‌گیرد. این مواد، گسترش چشمگیری در ۱۵-۱۰ سال اخیر، به ویژه در ۵ سال اخیر داشته‌اند. مساحت سطح بالا، چگالی و وزن کم، پایداری فیزیکی-شیمیایی بالا و تنوع در اندازه حفره، عاملیت، شکل حفره و تنوع در مواد



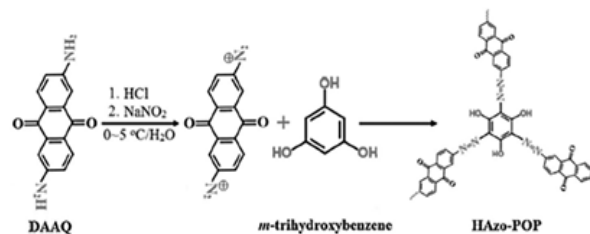
شکل ۱۵ واکنش سنتز پلیمر آلی متخلخل به منظور کاربرد برای تصفیه آب [۲۷].

شبهه‌ای بالا بر پایه تترا فنیل آنتراکینون به روش پلیمر شدن تک مرحله‌ای فریدل کرافت در حضور کاتالیزور $FeCl_3$ را سنتز و از آزمون الکتروشیمیایی برای بررسی کارایی جذب انرژی آن‌ها استفاده کردند. نتایج حاصل نشان داد که هر دو پلیمر خواص خوبی را در جذب CO_2 از خود نشان می‌دهند [۲۳].

در پژوهش دیگری، پلیمر آلی متخلخل ارتو-هیدروکسی آزو بنزن (HAzo-POP) از واکنش جفت شدن دی آزو از ۶،۲-دی آمینوآنترا کوئینون با متاتری هیدروکسی بنزن در محلول آبی سنتز شد. این نوع پلیمر متخلخل، پایداری خوب و قابلیت جذب بالا برای آلاینده‌های آلی آروماتیکی به دلیل تخلخل بالا و ساختار بسیار مزدوج و همچنین توانایی برقراری پیوند هیدروژنی قوی دارد (شکل ۱۴) [۲۴].

پلیمرهای آلی متخلخل به دلیل ساختار مزو متخلخل ذاتی و سطح زیادی که دارند عملکرد خیلی خوبی را به عنوان غشا از خود نشان می‌دهند. در نتیجه در پژوهشی که توسط لیو و همکارانش صورت گرفت، نوعی غشا نانوکامپوزیت به صورت فیلم نازک بر پایه پلیمرهای آلی متخلخل هیدروکسی آزو و مونومرهای پیرازین تهیه و کارایی آن در تصفیه آب بررسی شد [۲۵].

با توجه به نتایج تحقیقات در زمینه پلیمرهای آلی متخلخل، ثابت شده است که این دسته از پلیمرها کارایی خوبی در پلیمر شدن الفین‌ها به عنوان کاتالیزور از خود نشان می‌دهند. در نتیجه در پژوهشی که توسط وانگ و همکارانش انجام شد، ابتدا کامپوزیت POP/TiO₂ از واکنش کومونومرهای دی وینیل بنزن و ۲-هیدروکسی متاآکریلات و نانوذره TiO₂ سنتز و سپس فعالیت کاتالیزوری آن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد فعالیت پلیمر شدن اتیلن در حضور این کاتالیزورها به مراتب نسبت به کاتالیزور تجاری متالوسن بیشتر است. حضور نانوذره TiO₂ در ساختار این نوع پلیمر متخلخل علاوه بر این که باعث کنترل منافذ و مورفولوژی ساختار پلیمر شد، بدون نیاز به حذف



شکل ۱۴ واکنش تشکیل پلیمر میکرومتخلخل ارتو-هیدروکسی آزو بنزن به منظور جذب آلاینده‌های آلی آروماتیکی [۲۴].

مواد و روش‌های ارزانی تهیه می‌شوند، اما در کنار این مزایا، بعضی از این مواد نسبتاً گران هستند. مشکل دیگر این سنتزها تأثیرات محیطی است، زیرا بیشتر واکنش‌های آن‌ها با استفاده از حلال‌های آلی صورت می‌گیرد. لذا سنتز این مواد به روش‌های سبز و ارزان‌تر با توجه به اهمیت کاربردی و صنعتی آن‌ها زمینه تحقیقاتی مهمی را پیش روی محققان قرار می‌دهد.

و روش‌ها پتانسیل این دسته از مواد را برای کاربردهایی مثل ذخیره‌گاز و انرژی، جداسازی، کاتالیزور، تهیه مواد ویژه و... بالا می‌برد. مهم‌ترین مزیت این مواد، تنوع در سنتز آن‌هاست که باعث تشکیل انواع مختلفی از ساختارها با قابلیت‌های مختلف می‌شود. همچنین امکان اصلاح آن‌ها برای ایجاد ویژگی‌های شیمیایی خاص در ساختارشان وجود دارد. برخی از آن‌ها از

مراجع

- Liu P., CheN G.F., Porous MaterialS: Processing and Applications, Butterworth-Heinemann, Boston, Elsevier, **2014**.
- Bentz D. P., Garboczi E.J., Quenard D. A., Modelling Drying Shrinkage in Reconstructed Porous Materials: Application to Porous Vycor glass, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 6, 211, **1998**.
- Xu Y., Jin S., Xu H., Nagai A., Jiang D., Conjugated Microporous Polymers: Design, Synthesis and Application, *Chemical Society Reviews*, 42, 8012-8031, **2013**.
- Zhang H., Cooper A. I., Synthesis and Applications of Emulsion-Templated Porous Materials, *Soft Matter*, 1, 107-113, **2005**.
- Stöckel E., Wu X., Trewin A., Wood C.D., Clowes R., Campbell, N. L., Jones J.T., Khimyak Y.Z., Adams D.J., Cooper A. I., High Surface Area Amorphous Microporous Poly (aryleneethynylene) Networks Using Tetrahedral Carbon-and Silicon-Centered Monomers, *Chemical Communications*, 2, 212-214, **2009**.
- Batten S.R., Champness N.R., Chen X.M., Garcia-Martinez J., Kitagawa, S., Öhrström L., O’Keeffe M., Suh, M.P., Reedkijk, J., Terminology of Metal–Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013), *Pure and Applied Chemistry*, 85, 1715-1724, **2013**.
- Farrusseng, D. (Ed.). Metal-organic frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage, Germany, John Wiley & Sons, **2011**.
- Xu S., Luo Y., Tan B., Recent Development of Hypercrosslinked Microporous Organic Polymers, *Macromolecular Rapid Communications*, 34, 471-484, **2013**.
- Cote A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., O’Keeffe M., Matzger, A. J., Yaghi O. M., Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks, *Science*, 310, 1166-1170, **2005**.
- McKeown N.B., Budd P.M., Exploitation of Intrinsic Microporosity in Polymer-Based Materials, *Macromolecules*, 43, 5163-5176. **2010**.
- Lee J.Y., Wood C.D., Bradshaw D., Rosseinsky M. J., Cooper A. I., Hydrogen Adsorption in Microporous Hypercrosslinked Polymers, *Chemical Communications*, 25, 2670-2672, **2006**.
- Dawson R., Cooper, A.I., Adams D. J., Nanoporous Organic Polymer Networks, *Progress in Polymer Science*, 37, 530-563, **2012**.
- Diercks C.S., Yaghi O.M., The Atom, the Molecule, and the Covalent Organic Framework, *Science*, 355, **2017**.
- Cote A. P., Benin A.I., Ockwig N. W., O’Keeffe M., Matzger A.J., Yaghi O.M., Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks, *Science*, 310, 1166-1170, **2005**.
- Cote A.P., El-Kaderi, H.M., Furukawa H., Hunt J. R., Yaghi O.M., Reticular Synthesis of Microporous and Mesoporous 2D Covalent Organic Frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 12914-12915, **2007**.
- McKeown N.B., Budd, P.M., Msayib K.J., Ghanem, B. S., Kingston H.J., Tattershall C.E., Makhseed S., Reynolds, K.J., Fritsch D., Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Bridging the Void Between Microporous and Polymeric Materials, *Chemistry—A European Journal*, 11, 2610-2620, **2005**.
- McKeown N.B., Makhseed S. Budd P.M., Phthalocyanine-Based Nanoporous Network Polymers, *Chemical Communications*, 23, 2780-2781, **2002**.
- McKeown N.B., Hanif S., Msayib K., Tattershall C.E., Budd P. M., Porphyrin-Based Nanoporous Network Polymers, *Chemical Communications*, 23, 2782-2783, **2002**.
- Webster O.W., Gentry, F.P., Farlee, R. D., Smart, B.E., Hypercrosslinked Rigid-Rod Polymers, In *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 54, 477-482, **1992**.
- Urban C., McCord E.F., Webster O.W., Abrams L., Long H.W., Gaede H., Tang, P., Pines A., 129Xe NMR Studies of Hyper-Cross-linked Polyarylcbinols: Rigid Versus Flexible Structures, *Chemistry of Materials*, 7, 1325-1332, **1995**.
- Jiang J.X., Su, F., Trewin A., Wood C.D., Niu H., Jones, J. T., Khimyak, Y.Z. & Cooper, A. I., Synthetic Control of the Pore Dimension and Surface Area in Conjugated Microporous Polymer and Copolymer Networks, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 7710-7720, **2008**.
- Sadak A.E., A Comparative Gas Sorption Study of Dicarbazole-Derived Microporous Hyper-Crosslinked Polymers, *Microporous and Mesoporous Materials*, 311, 110727, **2021**.
- Mohamed M.G., Zhang X., Mansoure T.H., El-Mahdy A. F., Huang C.F., Danko M., Xin Z., Kuo S.W., Hypercrosslinked Porous Organic Polymers Based on Tetraphenylanthraquinone for CO₂ Uptake and High-Performance Supercapacitor, *Polymer*, 205, 122857, **2020**.
- Song Y., Zhang D., Hao L., Wang C., Wu Q., Wang Z., Green Synthesis of O-Hydroxyazobenzene Porous Organic Polymer

for Efficient Adsorption of Aromatic Compounds, *Journal of Chromatography A*, 1583, 39-47, **2019**.

25. Liu Y., Zhu J., Zheng J., Gao X., Tian M., Wang X., Xie Y.F., Zhang Y., Volodin A., Van der Bruggen B., Porous Organic Polymer Embedded Thin-Film Nanocomposite Membranes for Enhanced Nanofiltration Performance, *Journal of Membrane Science*, 602, 117982, **2020**.

26. Wang X., Kang W., Gao L., Li G., Chen X., Guo Y., Highly Flowable Nano TiO₂/Porous Organic Polymer (POP) Supports for Efficient Metallocene Catalysts, *Nanomaterials*, 11, 60, **2021**.

27. Liu Z. W., Cao C. X., Han B. H., A Cationic Porous Organic Polymer for High-Capacity, Fast, and Selective Capture of Anionic Pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, 367, 348-