

هیبریدها و کامپوزیت‌های پلیمر/چارچوب آلی-فلزی (Polymer/MOF): روش‌های سنتز و کاربردها

محسن صدرالدینی^{۱*}، امین علمداری^۲

۱- ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

۲- ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF) یا پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل از خودآرایی گره‌های فلزی و پیوندهای آلی تشکیل می‌شوند که چارچوب بلوری نانومتخلخل را ایجاد می‌کنند. تخلخل بسیار بالا، مساحت سطح ویژه بالا، اندازه منافذ قابل تنظیم و پایداری مناسب از شاخص‌ترین خواص MOFها هستند. هیبریدسازی با مواد انعطاف‌پذیر نظیر پلیمرها جزء تحقیقات نوظهور در زمینه چارچوب‌های آلی-فلزی به شمار می‌رود. به‌طور کلی پلیمرها دارای ویژگی‌های منحصربه‌فردی مانند نرمی، پایداری حرارتی و شیمیایی، خواص نوری مناسب و فرایندپذیری آسان هستند که می‌توانند با MOFها ترکیب شوند تا ساختارهای هیبریدی با معماری پیچیده و خواص منحصربه‌فرد پدید آورند. از مهم‌ترین کاربردهای بدیع هیبریدهای پلیمر/MOF می‌توان به جداسازی و جذب گاز، غشاهای تبادل یون و نانوصافی، حسگرها، کاتالیزورها، زیست‌پزشکی و ... اشاره کرد. هدف از این مقاله بررسی انواع روش‌های هیبریدسازی MOFها و پلیمرها و همچنین کاربردهای جذاب این مواد هیبریدی است.

واژه‌های کلیدی:

چارچوب آلی-فلزی،
نانومتخلخل،
هیبرید پلیمر/چارچوب
آلی-فلزی،
کامپوزیت

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.sadroddini@urmia.ac.ir

۱ مقدمه

ها و پلیمرها علاوه بر بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمر/MOF می‌تواند اثرات مطلوبی مانند افزایش گزینش پذیری نفوذ گاز یا ظرفیت جذب را به همراه داشته باشد [۴]. علاوه بر آن، MOFها را می‌توان به‌عنوان کاتالیزور پلیمر شدن ناهمگن برای واکنش‌های پلیمر شدن (Polymerization) کاتالیز شده با فلز از جمله پلیمر شدن رادیکال انتقال اتم (ATRP) و پلیمر شدن کتوردیناسیونی نیز به کار گرفت [۵].

برای به دست آوردن مواد هیبریدی مناسب، سازگاری میان پلیمر و MOF از اهمیت بالایی برخوردار است. ماورین از طریق محاسبات شیمیایی کوانتومی و محاسباتی نشان داد این سازگاری به‌شدت به سفتی پلیمر بستگی دارد. پلیمرهای با سفتی کمتر-با مدول یانگ کمتر از ۱ گیگا پاسکال-می‌توانند با سطح MOF برهم‌کنش کامل‌تری داشته باشند، یعنی به سطح ناهموار بچسبند و حتی تا حدی به داخل منافذ نفوذ کنند. از سوی دیگر، پلیمرهای سفت تمایل کمتری به برهم‌کنش با سطح MOF دارند [۶].

۳ روش‌های سنتز و هیبریدسازی پلیمرها با MOFها

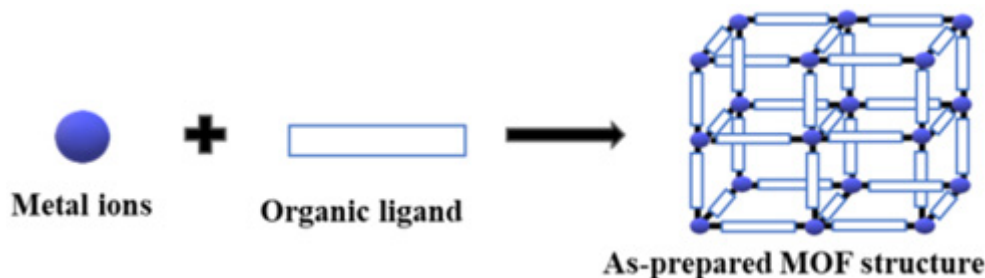
مواد پلیمری با عملکردهای بسیار متنوع خود نقشی حیاتی در زندگی و فناوری نوین دارند. یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر خواص پلیمر، ساختار تجمعی زنجیرهای پلیمری است. محصور شدن زنجیرهای پلیمری در مواد متخلخل می‌تواند از درهم‌تنیدگی و اختلال ساختاری که در پلیمرهای توده رخ می‌دهد جلوگیری کرده و امکان کنترل ساختارهای سرهم‌شده زنجیرهای پلیمری را فراهم کند [۸]. علاوه بر این، کپسول‌دار کردن پلیمرهای کاربردی در MOFها می‌تواند منجر به هم‌افزایی میزبان-مهمان (Host Guest) شده و نانو مواد هیبریدی جدید با ویژگی‌های جذابی را ارائه کند. محصور شدن زنجیرهای پلیمری در مواد متخلخل می‌تواند از درهم‌تنیدگی و اختلال ساختاری که در پلیمرهای توده رخ می‌دهد جلوگیری کند و امکان کنترل

چارچوب‌های آلی-فلزی (Metal-organic Frameworks) or MOFs یا پلیمرهای کتوردیناسیونی متخلخل (PCPs) از چیدمان یون‌های فلزی به‌عنوان گره و لیگاندهای آلی به‌عنوان پیونددهنده ایجاد شده‌اند و چارچوب بلوری نانومتخلخلی را تشکیل می‌دهند (شکل ۱) [۱]. چارچوب‌های آلی-فلزی از اجزای آلی و معدنی تشکیل شده‌اند. اجزای آلی (لیگاندها) شامل آمین‌ها، کربوکسیلات‌ها، سولفونات‌ها و فسفات‌ها هستند. اجزای معدنی، یون‌ها یا خوشه‌های فلزی هستند که به آن‌ها واحدهای ساختمانی ثانویه می‌گویند. از جمله این یون‌های فلزی می‌توان Fe^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zr^{4+} , Ln^{3+} را نام برد [۱].

این مواد دارای ویژگی‌هایی از جمله مساحت سطح ویژه بالا، اندازه منافذ مشخص و عملکرد شیمیایی قابل تنظیم هستند. به‌دلیل این مزایا، MOFها برای کاربردهایی نظیر ذخیره‌سازی گاز، جداسازی، داروسازی، کاتالیزورهای ناهمگن، زیست‌پزشکی و ... استفاده شده‌اند [۲]. طی چند دهه گذشته، روش‌های تهیه متفاوتی برای سنتز MOFها تکامل یافته و به کار رفته‌اند از جمله روش‌های حلال گرمایی، روش‌های غیرمتعارف مانند سنتز به کمک ماکروویو، روش الکتروشیمیایی، روش مکانیکی-شیمیایی، روش سونوشیمیایی که جزئیات این روش‌ها را می‌توان در مرجع [۱] یافت.

۲ هیبریدها و کامپوزیت‌های پلیمر/MOF

ترکیب پلیمرها با مواد معدنی روشی متداول برای دستیابی به ماده‌ای پیشرفته با خواص بدیع، کاربردهای جدید یا ادغام خواص است. MOFها دارای مساحت سطح ویژه بالا، تخلخل زیاد و ساختارهای بلوری مشخص هستند، در حالی که پلیمرها فرایندپذیری مناسب، استحکام مکانیکی/شیمیایی و کاربردهای زیست‌پزشکی گسترده‌ای دارند [۳]. از این منظر، ترکیب MOF



شکل ۱ تشکیل ساختار MOF با پیوندهای شیمیایی بین یون‌های فلزی به‌عنوان گره و لیگاند آلی به‌عنوان پیونددهنده [۱].

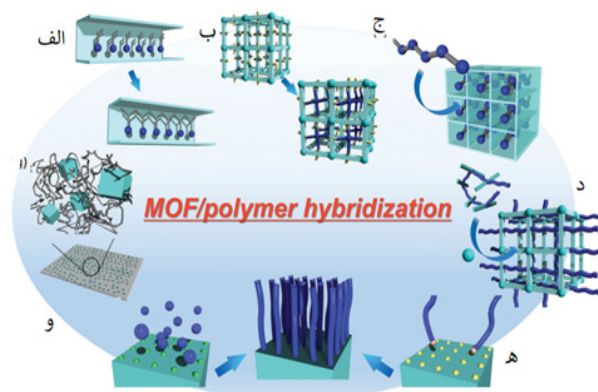
نانوفضاها قابل تنظیم MOFها امکان تنظیم آرایش و جهت واکنش مونومرهای محصور شده را فراهم می‌کند که برای سنتز پلیمرها با ساختارهای اولیه کنترل شده از اهمیت کلیدی برخوردار است [7].

۳-۱-۱ پلیمر شدن رادیکالی

یومرا و همکاران پلیمر شدن رادیکالی استایرن را در نانومجاری یک‌بعدی $[Zn_2(bdc)_2(ted)]_n$ (1-D) (که در آن $bdc=1,4$ -benzenedicarboxylate, $ted=$ triethylenedi-) انجام دادند تا پلیمر را در داخل منافذ جای دهند (شکل ۳) [9]. تا به امروز، انواع زیادی از پلیمرهای وینیلی از جمله PMMA, PAN, PVAc و ... در داخل نانومجاری MOF ها قرار گرفته‌اند [10, 11]. کنترل وزن مولکولی با پلیمر شدن رادیکالی به دلیل واکنش‌پذیری زیاد گونه‌های رادیکال در حال رشد بسیار دشوار است. بنابراین، روش‌های پلیمر شدن رادیکالی زنده مانند ATRP و پلیمر شدن انتقال زنجیر تکه‌تکه شدن (Fragmentation Chain Transfer Polymerization) برای کنترل بیشتر توزیع وزن مولکولی نیز استفاده شده است [7].

۳-۱-۲ پلیمر شدن آنیونی

پلیمر شدن یونی بر اساس ماهیت یون‌ها در فرایند آغاز (Initiation) به دو دسته کاتیونی و آنیونی طبقه‌بندی می‌شود. پلیمر شدن حلقه‌گشای کاتیونی مونومر 1,6-anhydro- β -D-glucose در $[La(BTB)]_n$ با نانومجاری منظم یک‌بعدی منجر به ایجاد پلی‌گلوکز (PGlc) ($Mn=12200$) شبه‌خطی شد که با نتایج به‌دست‌آمده از پلیمر شدن‌های معمولی به‌صورت توده و محلولی در تضاد است (شکل ۴). در این سامانه، ۱-بنزیل تتراهیدروتیوفنیوم برومید آغازگر کاتیونی برای پلیمر شدن بود. ساختار پلی‌گلوکز تهیه‌شده با استفاده از روش پلیمر شدن کئوردیناسیونی متخلخل (PCP) منجر به بهبود قابل توجه در فرایندپذیری و پایداری حرارتی PGlc شد که در کاربردها

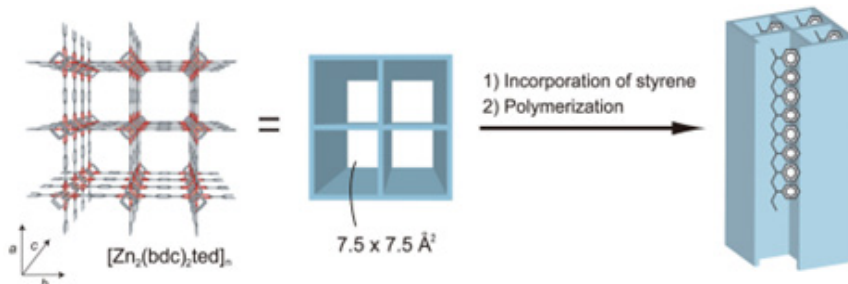


شکل ۲ تصویر الگووار از انواع روش‌های هیبریدسازی پلیمرها و MOFها: (الف) پلیمر شدن در نانومجاری MOFs، (ب) پلیمر شدن لیگاند، (ج) معرفی زنجیرهای پلیمری به نانومجاری MOF، (د) پلیمرهای حاوی مونومرهای لیگاند، (ه) و (ج) لیگاندی متصل به پلیمر پس از سنتز ("پیوند به" و "پیوند از") و (ز) غشای ماتریس مخلوط (MMM) مبتنی بر MOF [8].

ساختارهای زنجیرهای پلیمری را فراهم کند. این کپسول‌دار کردن بر عوامل مهمی مانند دینامیک و تحرک (Mobility) زنجیرهای پلیمری، سرهم‌بندی زنجیرها (Chain Assembly) و آرایش مولکولی (Chain Arrangement) آن‌ها اثرگذار است که در نهایت منجر به بهبود خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و ... مواد پلیمری در کاربردهای عملی خواهد شد [8]. در ادامه روش‌های هیبریدسازی پلیمرها و MOFها توصیف شده است (شکل ۲).

۳-۱-۳ پلیمر شدن داخل نانومجاری MOFها

در بسیاری از موارد، مونومرهای قابل پلیمر شدن مولکول‌های کوچکی هستند که می‌توانند به راحتی وارد منافذ شده و متعاقباً در مواد متخلخل پلیمری می‌شوند. بنابراین، پلیمر شدن درجا (In Situ Polymerization) به عنوان روشی ساده و راحت برای محصور کردن پلیمرها در مواد متخلخل شناخته شده است.

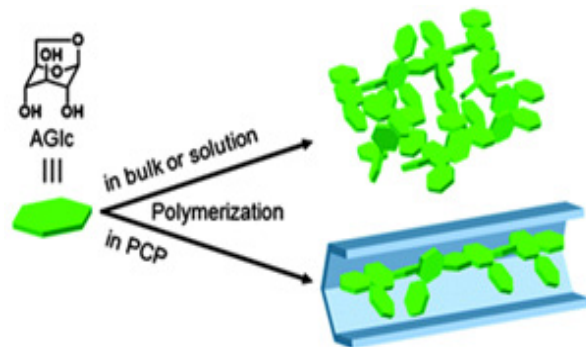


شکل ۳ تصویر الگووار از پلیمر شدن استایرن در نانومجاری $[Zn_2(bdc)_2(ted)]_n$ [9].

همان‌گونه که در شکل ۵ الف دیده می‌شود، ابتدا مونومر پیرول در نانوشکاف‌های ۱ نفوذ می‌کند. سپس (شکل ۵ ب) واکنش کمپلکس میزبان ۱ با پیرول خالص در دمای ۳۳۳ کلون به مدت ۴۸ ساعت در حضور حجم کمی از آب برای القای پلیمر شدن انجام شد. مونومرهای پیرول در نانوشکاف‌ها قرار می‌گیرند و توسط یون‌های Fe^{3+} در لایه‌های میزبان اکسید می‌شوند. در نتیجه واکنش اکسایش-کاهش میزبان-مهمان، مونومرهای پیرول به پلی‌پیرول تبدیل می‌شوند و یون‌های Fe^{3+} به یون‌های Fe^{2+} کاهش می‌یابند [۱۳]. عوامل اکسایشی همچنین می‌توانند اجازه پلیمر شدن مونومرهایی با پتانسیل اکسایشی بالا را فراهم آورند. در این راستا، پلی‌تیوفن با استفاده از ید به‌عنوان عامل اکسایشی در مجاری یک‌بعدی $[La(btbb)]_n$ نیز تهیه شده است [۸].

۲-۳ پلیمر شدن لیگاندها

پلیمر شدن لیگاندهای آلی در ساختارهای MOF می‌تواند مواد هیبریدی با خواص شیمیایی، مکانیکی، الکتریکی و نوری خاص تولید کند. این کار توسط دی‌استفانو و همکاران با استفاده از اتصال‌دهنده عرضی (۲،۵-دی وینیل-ترفتالات) به‌عنوان لیگاند و یک مونومر وینیلی مانند استایرن و تبدیل آن به پلی‌استایرن در کانال‌های MOF که با گونه‌های دی‌وینیل پیوند عرضی دارد، انجام شد [۱۴]. اخیراً، گروه کوهن مجموعه‌ای از مطالعات را در این زمینه برای تهیه دسته جدیدی از مواد MOF پلیمری معروف به PolyMOFs انجام داده است که لیگاندها در معماری آرایش‌یافته‌ای تشکیل می‌شوند [۱۵].

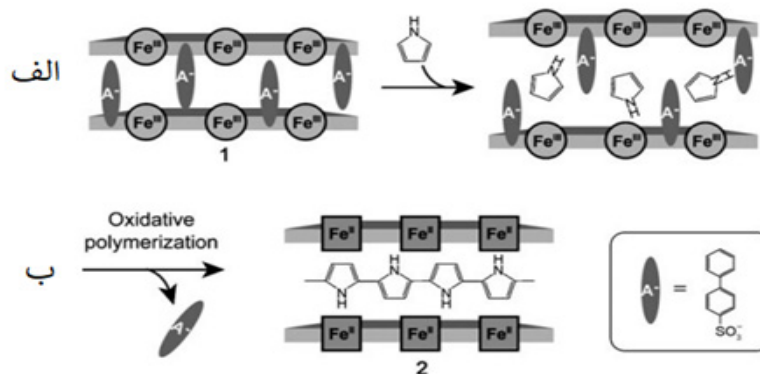


شکل ۴ مقایسه ساختار پلی‌گلوکز سنتز شده با روش PCP و محلولی یا بلک [۱۲].

به‌عنوان پلاستیک زیستی مفید است [۱۲].

۳-۱-۳ پلیمر شدن اکسایشی

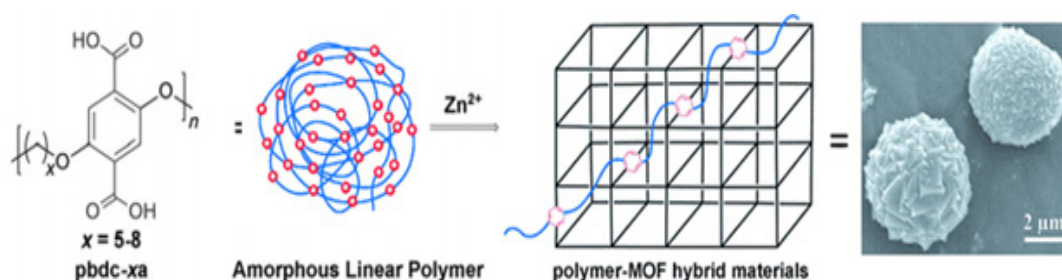
پلیمر شدن اکسایشی با استفاده از مکان‌های فلزی فعال اکسایش-کاهش (Redox-active) اغلب برای سنتز پلیمرهای مزدوج π (π -conjugated Polymers) استفاده می‌شود. نانوفضاها MOF می‌توانند به‌عنوان الگوهایی برای کنترل آرایش پلیمری برای بهبود عملکرد استفاده شوند. پلیمر شدن اکسایشی به دو دسته تقسیم می‌شود: پلیمر شدن شیمیایی و الکترواکسایشی [۸]. پلیمر شدن شیمیایی-اکسایشی پیرول (Pyr-) در MOF لایه‌ای $[Ni(dmen)_2]_2$ - $[FeIII(CN)_6]$ (PhB-) (role dmen = 1,1-dimethylethylenediamine; 1) که در آن (SO_3^-) $[Cu_3(btc)_2]$ و $(PhBSO_3^- = p\text{-phenylbenzenesulfonate})$ که (btc = 1,3,5- benzenetricarboxylate) است انجام شد.



(1; dmen = 1,1-dimethylethylenediamine; $PhBSO_3^- = p\text{-phenylbenzenesulfonate}$)

2 Resultant Composite

شکل ۵ تصویر الگووار الف) نفوذ مونومر پیرول در لایه‌های میزبان و ب) پلیمر شدن اکسایشی آن توسط یون‌های Fe^{3+} درون لایه‌های میزبان [۱۳].

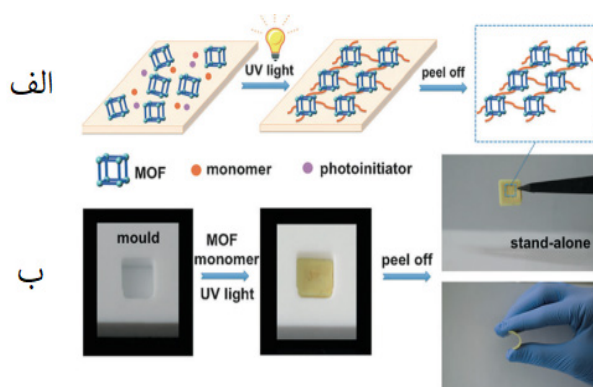


شکل ۶ تبدیل پلیمر خطی، غیرمتخلخل، عمدتاً آمورف به ماده هیبریدی polyMOF متخلخل و بلوری ۳ بعدی [۱۵].

روی MOFها استفاده می‌کند که شبیه واکنش‌های «پیوند از» (Grafting From) است [۱۶].

با روش «پیوند به» پلیمرهای با خواص ویژه را می‌توان مستقیماً به گروه‌های عاملی روی MOFها پیوند داد که مواد هیبریدی را ایجاد می‌کند. ناگاتا و همکاران اتصال کووالانسی پلیمری حساس به گرما ایزوپروپیل آریلامید (PNIPAM) را بر روی سطح MOF (UiO-66-NH₂) گزارش کردند (شکل ۷). واکنش پیوند با غوطه‌ور کردن ذرات MOF در PNIPAM-NHS-کلورفرم و حرارت دادن آن در دمای ۶۰ °C به دست آمد [۱۷]. چگالی پیوندزنی می‌تواند به دلیل ترکیبات و اندازه‌های مختلف پلیمرها متفاوت باشد.

پیش شرط وقوع PSP این است که MOFها حاوی گروه‌های قابل پلیمر شدن یا گروه‌های عاملی باشند که مکان‌های فعال بر روی MOFها را می‌توان با مونومرهای آلی یا الیگومرها پلیمری کرد. همان‌گونه که شکل ۸ الف نشان می‌دهد ابتدا نانو بلورهای UiO-66-NH₂ با گروه‌های متاکریلامید اصلاح شدند و کوپلیمر شدن بیشتر آن‌ها با مونومر آلی بوتیل متاکریلات (BMA) یا MMA توسط نور UV انجام شد. سپس، تعلیق MOF-مونومر

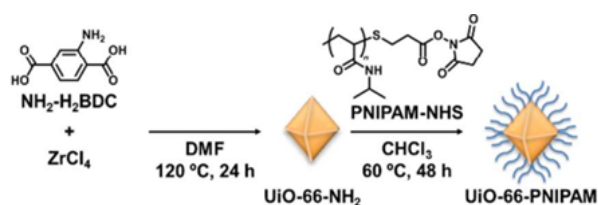


شکل ۸ الف) اتصال زنجیره‌های پلیمری به سطح MOF با پلیمر شدن پس سنتزی القاشده با نور و ب) تهیه غشا با روش قالب‌گیری [۱۸].

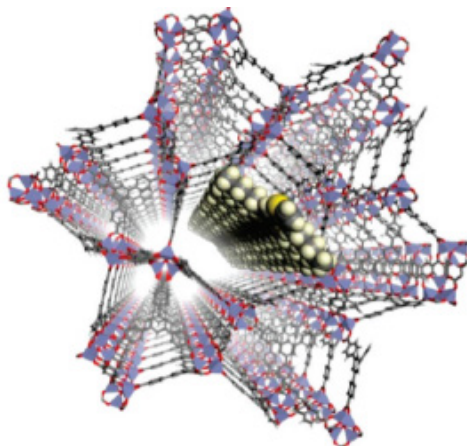
۳-۳ استفاده از لیگندهای متصل شونده به پلیمر (روش‌های پیش سنتزی یا پس سنتزی)

تهیه پلیمرهای متصل شونده به MOF را می‌توان در طی تشکیل بلورهای MOF با استفاده از پیوندهای پلیمری آماده (روش پیش سنتزی) یا اتصال زنجیره‌های پلیمری بر روی محل‌های لیگاند بلورهای MOF (روش پس سنتزی) (Post-synthetic Method) به دست آورد. در روش پیش سنتزی، از پلیمرهای حاوی مونومرهای لیگاند برای سنتز مشتقات MOF استفاده می‌شود. ژانگ و همکاران اتصال پلیمر آلی بی‌شکل (Amorphous)، خطی، غیرمتخلخل و انعطاف‌پذیر را به جامد بلوری سه‌بعدی و بسیار متخلخل به‌عنوان جزء آلی چارچوب آلی-فلزی انجام داده‌اند (شکل ۶). پلیمری با اسیدهای دی‌کربوکسیلیک آروماتیک در ستون فقرات به‌عنوان لیگاند پلیمری پس از پخت حرارتی با Zn²⁺ عمل کرد و چارچوب پلیمری آلی-فلزی ایجاد شد [۱۵].

به‌طور کلی، دو روش اصلی برای اصلاح MOFها با پوسته‌های پلیمری به‌صورت پس سنتزی استفاده شده است. اولین مورد شامل اتصال کووالانسی زنجیره‌های پلیمری به گروه‌های عاملی روی MOF است که مشابه فرایند «پیوند به» (Grafting to) در کوپلیمر شدن پیوندی است. رویکرد دیگر، به نام راهکار «پلیمر شدن پس از سنتز» (PSP)، از کوپلیمر شدن بین مونومرهای آلی یا الیگومرها و گروه‌های عاملی قابل پلیمر شدن



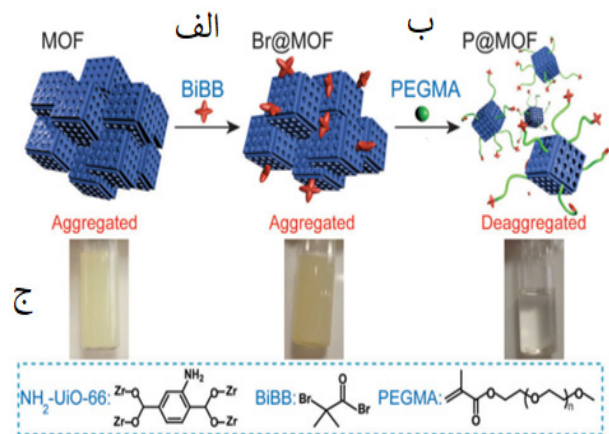
شکل ۷ اتصال پلیمر به MOF در UiO-66-PNIPAM با روش «پیوند به» [۱۷].



شکل ۱۰ نفوذ زنجیره‌های پلیمری پلی‌تیوفن در منافذ و تخلخل‌های چارچوب آلی-فلزی UMCM-1 [۷].

نشان داده شده است که MOFها می‌توانند زنجیره‌های پلیمری را در مجاری خود از طریق فرایند مذاب پلیمری جذب کنند. در این روش، پلی‌اتیلن گلیکول ($M_w = 20000 - 40000$)، آلکان‌های خطی (C20، C30 و C40) و پلی (متیل پروپیل سیلان) ($M_w = 3000$) با حرارت دادن پلیمرها و MOFها در دمایی بالاتر از دمای ذوب پلیمرها در MOFها گنجانده شده‌اند [۲۰]. با این حال، فرایند مذاب را نمی‌توان با پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا به دلیل قابلیت نفوذ کم آن‌ها در منافذ استفاده کرد. رویکرد به کمک حلال (Solvent-assisted Approach) ما را قادر می‌سازد تا پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا را در نانوحفره‌های MOF بگنجانیم. کامپوزیت‌های پلیمر/MOF از غوطه‌وری MOFها در محلولی حاوی پلیمرهای موردنظر تشکیل می‌شوند [۲۱]. ماتزگر و همکارانش پلی (۳-هگزیل تیوفن) (P3HT; $M_n = 21700$) را به کانال‌های یک‌بعدی آرایش تک‌محوری زنجیره‌های P3HT شد. روش به کمک حلال همچنین می‌تواند برای طیف وسیعی از پلیمرهای زیستی مانند اسیدهای نوکلئیک و الیگوساکاریدها اعمال شود [۷].

چن و همکاران روش قالب بلوری حلالی یک‌مرحله‌ای را برای تهیه کامپوزیت‌های پلی‌یورتان- ZIF-8 با ساختار سلسله مراتبی ماکرو متخلخل پیشنهاد کرده‌اند (شکل ۱۱). ابتدا پیش‌سازهای MOF و پلیمر در حلال حل شده و سپس منجمد شده و با مخلوط آب و یخ تبادل حرارت کردند. ماکرو تخلخل‌ها در ماتریس پلیمری توسط قالب بلوری حلالی تشکیل شدند، در حالی که ریزمنافذ از ذرات MOF متبلور شده در طی فرایند به وجود آمدند. این راهبرد منحصربه‌فرد یک‌مرحله‌ای

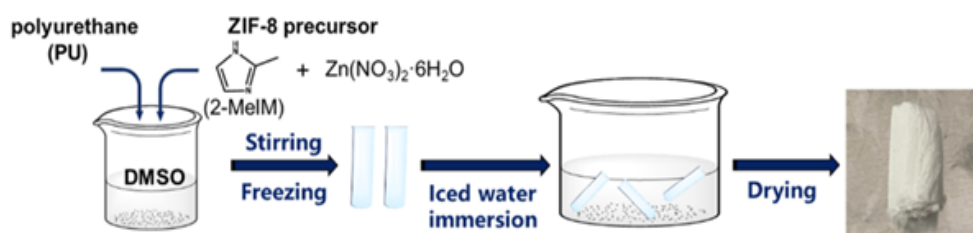


شکل ۹ نمایش الگووار تهیه P@MOF: (الف) واکنش استری شدن بین $NH_2-Uio-66$ و BiBB برای خنثی کردن HBr. (ب) TEA با استفاده از $NH_2-Uio-66$ در حضور ARGET-ATRP از PEGMA در حضور $CuBr_2/Me_6TREN/Na$ -آسکوربات و (ج) عکس‌های دیجیتالی پراکندگی آبی $NH_2-Uio-66$ (سمت چپ)، $Br @ P$ (وسط) و $P @ MOF$ (راست) [۱۹].

در قالب چکانده شد و غشای ایجادشده پس از تابش به راحتی جدا می‌شود و انعطاف‌پذیری را نشان می‌دهد. به این ترتیب، نانوذرات MOF توسط پلیمرها به صورت کووالانسی به هم متصل شدند [۱۸]. مشکل تجمع و پراکندگی ضعیف ذرات MOF مانع از کاربرد بیشتر آن‌ها در سامانه‌های مایع می‌شود. اصلاح با پلیمرها می‌تواند خواص MOFها را تا حدودی تنظیم کند. وبلی و همکارانش نشان دادند که پیوند یک پلیمر آب دوست مانند پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) می‌تواند به پراکندگی ذرات MOF در آب کمک کند (شکل ۹ الف و ب). MOFهای پیوندشده با PEG به دست آمده از این روش، پراکندگی عالی در محلول آبی نشان دادند (شکل ۹ ج) که می‌تواند با جداسازی ذرات MOF و حذف برهم‌کنش‌ها پس از اتصال پلیمر توضیح داده شود [۱۹].

۳-۴ معرفی زنجیره‌های پلیمری به داخل نانومجاری MOFها

سنتز پلیمرها در داخل یا خارج MOFها برای تهیه کامپوزیت‌های پلیمر/MOF به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال، با روش پلیمرشدن درجا، کنترل دقیق وزن مولکولی و مقادیر بارگذاری پلیمرها که عوامل مهمی در تعیین ساختار زنجیر پلیمری هستند همچنان چالش برانگیز است. چندین رویکرد برای معرفی پلیمرها به MOFها از جمله فرایند مذاب، ادغام به واسطه محلول (روش به کمک حلال) و رشد MOFها در حضور پلیمرها مورد مطالعه قرار گرفته است [۸].



شکل ۱۱ نمودار الگوار ساخت قالب بلوری حلال یک‌مرحله‌ای ZIF-8/PU [۲۲].

تنها ۱۲ درصد حاصل شد و ۸۸ درصد باقیمانده برای جذب در دسترس بود [۷].

جداسازی گازهای گلخانه‌ای از فرایندهای صنعتی موضوع مهمی با هدف کاهش اثرات زیست‌محیطی است. در پژوهشی غشاهای MOF مبتنی بر یون Zn^{2+} با پوشش پلیمری با هدف جذب، جداسازی و تبدیل CO_2 از منابع صنعتی به منظور کاهش اثرات آن بر محیط‌زیست با موفقیت به کار گرفته شده است [۲]. پلی‌آمید پیوندشده با پلی‌اتر (PEBA) شامل بخش‌های پلی‌اتر نرم و بخش‌های پلی‌آمید صلب است. به دلیل میل ترکیبی بالا برای CO_2 همراه با پایداری مکانیکی خوب، قابلیت امیدوارکننده‌ای را برای جداسازی CO_2 نشان داده است [۲۴].

۴-۲ تبادل یون

تبادل یونی فرایندی مهم در تصفیه آب و بازیافت فلزات گران‌بها است. رزین‌های تبادل یونی متداول از پلیمرهای دارای پیوند عرضی با مساحت سطح کم تشکیل شده‌اند که بازده تماس بین مکان‌های تبادل یون و گونه‌های مهمان را کاهش می‌دهند. ساختارهای متخلخل باز MOFها که با پلیمرهایی نظیر پلی‌(وینیل بنزیل تری متیل آمونیوم هیدروکسید) (PVBTAAH) و پلی (۴-استایرن سولفونات سدیم) محصور شده‌اند، اجازه می‌دهند تا با حلال تماس پیدا کرده و یون‌ها را مبادله کنند [۲]. بنابراین، این کامپوزیت‌ها خواص تبادل یونی را بسیار برتر از رزین‌های معمولی نشان می‌دهند. علاوه بر تبادل یونی سریع، کامپوزیت‌ها دارای گزینش‌پذیری بالایی نیز هستند [۸].

۴-۳ حسگرهای شیمیایی

الزاماتی برای تشخیص ماده مورد تجزیه (Analyte) حساس فاز گاز برای طیف وسیعی از کاربردها از جمله نظارت بر محیط‌زیست وجود دارد. برای ایجاد رسانایی در MOFها، یون‌های فلزی یا لیگاندهای خاصی مورد نیاز است. اکثریت MOFها عایق هستند. گنجاندن پلیمرهای رسانا در MOFها

نه تنها از سنتز گام‌به‌گام زمان‌بر جلوگیری می‌کند، بلکه توزیع یکنواخت MOF را در ماتریس پلیمری تضمین می‌کند [۲۲]. روش دیگر برای محصورکردن زنجیرهای پلیمری در MOFها، رشد MOFها در حضور پلیمرها از طریق خودگردایش (Self-assembly) است. تاکامیزاوا و همکارانش تعبیه‌سازی کمپلکس‌های $[Mo_2(fumarate)_2]_n$ و PEG را با وزن‌های مولکولی مختلف از ۲۰۰ تا ۷۵۰۰ گزارش کردند. بر خلاف روش‌های دیگر، این رویکرد تطبیق‌پذیری بالایی دارد، زیرا محدودیت‌های کمتری در اندازه مولکولی پلیمرها وجود دارد. به‌طور خاص، این رویکرد در مورد مولکول‌های زیستی پیچیده و بزرگ از جمله پروتئین‌ها مؤثر است [۸].

۴ کاربردهای هیبریدها و کامپوزیت‌های پلیمر/MOF

در حالی که تلاش‌های تحقیقاتی زیادی برای تهیه ساختارهای MOF جدید برای کاربردهای مختلف انجام شده است، ترکیب کنترل‌شده پلیمرها و MOFها منجر به ایجاد کامپوزیت‌های کاربردی پیشرفته می‌شود که خواص جالبی را از خود نشان می‌دهند. در ادامه تعدادی از این کاربردها به اختصار بیان شده‌اند.

۴-۱ جداسازی گازها

افزودن پلیمر روش مناسبی برای اصلاح عملکرد سطح منافذ MOFها به‌عنوان جایگزینی برای استفاده از لیگاندهای عامل‌دار است. وانگ و همکارانش اخیراً اختصاص بخشی از منافذ MOF-5 با پلی‌نفتیلن (PN) را با پلیمرشدن درجا بررسی کرده‌اند. توزیع اندازه منافذ به‌دست‌آمده با استفاده از هم‌دماهای جذب نیتروژن کامپوزیت حاصل، منجر به بهبود گزینش‌پذیری CO_2-N_2 از ۹ به ۲۱۲ در ۲۷۳ کلوین و ۱ بار شد [۲۳]. خاصیت جذب گاز MOFها را می‌توان با گنجاندن پلیمر نیز بهبود بخشید. کپسول‌دار کردن نانومجاری با پلیمرها منجر به باز شدن منافذ می‌شود. در نتیجه، باز شدن کامل MOF با اشغال منافذ

نظر صنعتی و تجاری کاربردی می‌کند [۸].

۴-۵ غشای نانوصافی

غشاهای نانوصافی (Nanofiltration) معمولاً دارای اندازه منافذ در محدوده ۱-۱۰ نانومتر هستند و بیشتر از پلیمرها ساخته می‌شوند. این غشاها در ابتدا برای جداسازی مولکولی در فاز آبی مانند حذف کاتیون‌های چندظرفیتی و رنگ‌ها از آب استفاده می‌شدند، اما امروزه کاربرد گسترده‌ای در صنایع غذایی و دارویی دارند. در برخی موارد، ذرات MOF گنجانده شده نیز می‌توانند به کاهش تورم پلیمرها کمک کنند [۸].

برای اولین بار، باسو و همکاران، بلورهای MOF را در پلیمرها برای نانوصافی مقاوم در برابر حلال برای حذف رز بنگال (RB) از ایزوپروپانول وارد کردند. ترکیب کامپوزیتی MOF-PDMS بهبود قابل توجهی در نرخ نگهداری ایجاد کرد، در حالی که شار ثابت می‌ماند. این بهبود با حذف اندازه و کاهش تورم ناشی از پرکننده‌های MOF توضیح داده شد [۲۷]. در پژوهش دیگری غشاهای نانوکامپوزیتی لایه نازک (TFN) پلی‌آمید-MOF-پلی‌آمید توسط کروناس و همکاران تهیه شدند. از طریق پلیمرشدن بین‌سطحی (Interfacial Polymerization) بر روی پایه‌های PI با پیوند عرضی برای نانوصافی حلال آلی (الیگومرهای استایرن (PS)-THF و PS-MeOH. آن‌ها مشاهده شد که شار حلال‌های آلی با اضافه شدن پرکننده‌های MOF افزایش می‌یابد [۲۸].

بیشتر غشاهای اسمز معکوس (Reverse Osmosis) تجاری در دسترس از ساختار کامپوزیت‌های فیلم نازک (Thin Film Composites (TFC)) به‌همراه لایه گزینش‌پذیر نازک از پلی‌آمید (PA) تشکیل شده‌اند. به‌منظور بهبود شار انتقال جرم در غشاهای تجاری، مواد متخلخل شامل MOFها به لایه PA اضافه شده‌اند. پینائو و همکارانش نانوذرات ZIF-8 را به‌عنوان پرکننده به لایه PA اضافه کرده‌اند و عبورپذیری آب ۳ برابر بیشتر از غشاهای TFC افزایش یافت [۸].

۴-۶ زیست پزشکی

استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمر/MOF در کاربردهای مختلف زیست‌پزشکی (Biomedical) به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. استفاده از MOFها در کاربردهای زیست‌پزشکی مزایای مهمی برای دانشمندان در زمینه‌های تشخیص، نظارت و درمان ارائه می‌دهند. برخی از کاربردهای زیست‌پزشکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری می‌تواند شامل انتقال دارو یا ژن، بازسازی پوست، مهندسی بافت نرم، جایگزینی استخوان یا

روشی ساده و مؤثر برای دستیابی به مواد رسانا و متخلخلی است که پتانسیل بالایی به‌عنوان حسگر دارند. در این راستا، پلیمر شدن اکسایشی ۳،۴-اتیلن دی اکسی تیوفن در MOF متخلخل هیبریدی پلی (۳،۴-اتیلن دی اکسی تیوفن) ($(\text{Cr}_3(\text{bdc})_3\text{OF} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)_n$ (MIL-101(Cr) (Mn=۲۹۶۰) و MOF با رسانایی الکتریکی بالا ($1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) فراهم شود که تخلخل زیادی ($\text{SBET} = 803 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) نیز داشت. این ماده هیبریدی حساسیت بالایی (۲۰۰ ppm) برای گاز NO_2 نشان داد که در غلظت‌های کمتر از ۱ ppm یا کمتر اثرات سمی بر روی دستگاه تنفسی دارد [۲۵].

حد تشخیص (Limit of Detection) یا LOD به‌عنوان کمترین غلظت جزء شیمیایی در یک نمونه تعریف می‌شود که می‌تواند به‌طور مداوم با احتمال اعلام‌شده (معمولاً با اطمینان ۹۵٪) شناسایی شود. حد تشخیص حسگرهای بر پایه MOF بازه وسیعی را شامل می‌شود. در مراجع مختلف کمترین حد تشخیص ۰/۲ ppb با استفاده از چارچوب آلی-فلزی MIL-100 (Fe) در تشخیص تولوئن اعلام شده است. اما به‌طور کلی و بر اساس منابع پژوهشی مختلف، حد تشخیص در بازه تقریبی ۰/۲ ppb-۵۰۰ ppm گزارش شده‌اند [۲۶].

۴-۴ کاتالیزور

دسترسی خوب به مکان‌های فعال توسط واکنش‌دهنده‌ها برای کارایی کاتالیزورهای جامد ضروری است. کپسول‌دار کردن MOFها با پلیمرهای دارای فعالیت کاتالیزوری روشی مؤثر برای ساخت کاتالیزورهای ناهمگن است. برومبرگ نانوکامپوزیت میزبان-مهمان بین MIL-101 (Cr) و Poly(N-bromomaleimide) با ($M_w = 6000$) تهیه کرد. به‌دلیل سهولت دسترسی، گروه برومید در شبکه پلیمری اجازه فعالیت بالای کامپوزیت‌ها را در کاتالیز ناهمگن برای آب‌گیری فروکتوز به ۵-هیدروکسی متیل فورفورال داد. علاوه بر این، زنجیرهای پلیمری در منافذ انعطاف‌پذیر خواهند بود، بنابراین، کامپوزیت‌های پلیمر/MOF، که به‌طور منحصربه‌فردی دارای ماتریس ناهمگن و حوزه فعال همگن موضعی هستند، می‌توانند قابلیت کاتالیز کردن مشارکتی را نشان دهند [۸].

آنزیم‌ها به‌دلیل توانایی‌های قابل توجهی مانند میل ترکیبی بالا با بستر و بازده کاتالیزوری بالا پیچیده‌ترین مواد از نظر کاتالیزور هستند. استفاده عملی از آنزیم‌ها به‌دلیل پایداری عملیاتی کم، بازیابی دشوار و عدم قابلیت استفاده مجدد در شرایط عملیاتی محدود شده است. تثبیت آنزیم در مواد متخلخل MOF یکی از مؤثرترین رویکردها برای رفع این مشکلات است که آن‌ها را از

نتیجه‌گیری

چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF) دسته جدیدی از مواد متخلخل هستند که به دلیل خواص جذابی مانند مساحت سطح ویژه و تخلخل بالا در بین مواد مختلف متمایز شده‌اند. این مقاله مروری روش‌های هیبریدسازی پلیمرها با MOFها و همچنین خواص شگفت‌انگیز مواد هیبریدی را شرح داده است. ادغام این دو ماده جنبه‌های جدیدی را برای شیمی پلیمر و MOF ارائه کرده است. در این راستا، تنوع پلیمرهای قابل تهیه در MOFها باید افزایش یابد. طراحی منطقی و تهیه میزبان‌های MOF امکان کنترل دقیق ساختارهای سرهم‌شده پلیمری را فراهم کرده است که ویژگی‌های منحصر به فرد پلیمرها را آشکار کرده است. اصلاح MOFها با پلیمرها خواص آنها مانند توانایی جذب گاز، پایداری، پراکندگی، قدرت کاتالیزوری و زیست‌سازگاری را بهبود بخشیده است.

مفصل، تصویربرداری زیستی، حسگرهای زیستی، کاربردهای دندان‌ی، ضد میکروبی و بسیاری از موارد دیگر باشد [۱۶]. تخلخل بالا و چارچوب قابل تنظیم، MOFها را گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربردهای زیست‌پزشکی مانند دارورسانی و تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI) کرده است [۲۹]. سطح ویژه بالا و اندازه منافذ بزرگ MOFها برای محصور کردن بارهای دارویی بالا در زمینه دارورسانی مطلوب است، درحالی‌که انعطاف‌پذیری ساختاری و عملکردی بالای MOFها به آنها اجازه می‌دهد تا با شکل، اندازه و عملکرد مولکول‌های دارو سازگار شوند. علاوه بر این، MOFها این مزیت را دارند که به‌عنوان عوامل تضاد MRI و حامل‌های دارو به‌طور هم‌زمان عمل می‌کنند که هر دو هدف تشخیص و درمان را انجام می‌دهند [۳۰].

مراجع

1. Yusuf V.F., Malek N.I., and Kailasa S.K., Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment, *ACS Omega*, 7, 44507-44531, **2022**.
2. Landaverde-Alvarado C., Morris A.J., and Martin S.M., Characterization of Gas Permeation in the Pores of Zn (II)-Based Metal Organic Framework (MOF)/Polymer Composite Membranes, *Separation Science and Technology*, 55, 2604-2614, **2020**.
3. Xue Y., Zheng S., Xue H., Metal–Organic Framework Composites and Their Electrochemical Applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 7301-7327, **2019**.
4. Alezi D., Belmabkhout Y., Suyetin M., Bhatt P.M., MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based Soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ Storage, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 13308-13318, **2015**.
5. Schmidt B.V., Metal–Organic Frameworks in Polymer Science: Polymerization Catalysis, Polymerization Environment, and Hybrid Materials, *Macromolecular Rapid Communications*, 41, 1900333, **2020**.
6. Semino R., Moreton J., Ramsahye N., Cohen S., and Maurin G., Understanding the Origins of Metal–Organic Framework/Polymer Compatibility, *Chem. Sci*, 9, 315-324, **2018**.
7. Kitao T., and Uemura T., Polymers in Metal–Organic Frameworks: from Nanostructured Chain Assemblies to New Functional Materials, *Chemistry Letters*, 49, 624-632, **2020**.
8. Kitao T., Zhang Y., Kitagawa S., Wang B., and Uemura T., Hybridization of MOFs and Polymers, *Chemical Society Reviews*, 46, 3108-3133, **2017**.
9. Uemura T., Kitagawa K., Horike S., Kawamura T., Kitagawa S., Mizuno M., Kazunaka Endo., Radical Polymerisation of Styrene in Porous Coordination Polymers, *Chemical Communications*, 48, 5968-5970, **2005**.
10. Uemura T., Ono Y., Kitagawa K. and Kitagawa S., Radical Polymerization of Vinyl Monomers in Porous Coordination Polymers: Nanochannel Size Effects on Reactivity, Molecular Weight, and Stereostructure, *Macromolecules*, 41, 87-94, **2008**.
11. Uemura T., Kaseda T., Sasaki Y., Inukai M., Toriyama T., Takahara A., Hiroshi Jinnai., Susumu Kitagawa et., Mixing of Immiscible Polymers Using Nanoporous Coordination Templates, *Nature Communications*, 6, 7473, **2015**.
12. Kobayashi Y., Horie Y., Honjo K., Uemura T. and Kitagawa S., He Controlled Synthesis of Polyglucose in One-Dimensional Coordination Nanochannels, *Chemical Communications*, 52, 5156-5159, **2016**.
13. Yanai N., Uemura T., Ohba M., Kadowaki Y., Shotaro Nishitsuji., Hirokazu Hasegawa., Susumu Kitagawa., Fabrication of Two-Dimensional Polymer Arrays: Template Synthesis of Polypyrrole Between Redox-Active Coordination Nanoslits, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 9883-9886, **2008**.
14. Distefano G., Suzuki H., Tsujimoto M., Isoda S., Bracco S., Comotti A., Piero Sozzani., Takashi Uemura., Susumu Kitagawa., Highly Ordered Alignment of a Vinyl Polymer by Host–Guest Cross-Polymerization, *Nature Chemistry*, 5, 335-341, **2013**.
15. Zhang Z., Nguyen H.T.H., Miller S.A., and Cohen S. M., Polymofs: a Class of Interconvertible Polymer-Metal-Organic-Framework Hybrid Materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 6152-6157, **2015**.
16. Giliopoulos D., Zamboulis A., Giannakoudakis D., Bikiaris D. and Triantafyllidis K., Polymer/Metal Organic Framework (MOF) Nanocomposites for Biomedical Applications, *Molecules*, 25, 185, **2020**.
17. Nagata S., Kokado K., Metal–Organic Framework Tethering PNIPAM for ON–OFF Controlled Release in Solution, *Chemical Communications*, 51, 8614-8617, **2015**.
18. Zhang Y., Feng X., Li H., Chen Y., Zhao J., Wang S., Photoinduced Postsynthetic Polymerization of a Metal–Organic Framework Toward a Flexible Stand-Alone Membrane, *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 4259-4263, **2015**.
19. Xie K., Fu Q., He Y., Kim J., Synthesis of Well Dispersed Polymer Grafted Metal–Organic Framework Nanoparticles, *Chemical Communications*, 51, 15566-15569, **2015**.
20. Le Ouay B., Watanabe C., Mochizuki S., Takayanagi M., Nagaoka M., Kitao T., Selective Sorting of Polymers with Different Terminal Groups Using Metal–Organic Frameworks, *Nature communications*, 9, 3635, **2018**.
21. Park J., Chae Y.S., Kang D. W., Kang M., Choe J. H., Kim S., Shaping of a Metal–Organic Framework–Polymer Composite and Its CO₂ Adsorption Performances from Humid Indoor Air, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 25421-25427, **2021**.
22. Chen C., Zhu H., Li B.G., and Zhu S., Fabrication of Metal–Organic Framework/Polymer Composites via a One-Pot

- Solvent Crystal Template Strategy, *Acs Applied Polymer Materials*, 3, 2038-2044, **2021**.
23. Ding N., Li H., Feng X., Wang Q., Wang S., Ma L., Partitioning MOF-5 into Confined and Hydrophobic Compartments for Carbon Capture under Humid Conditions, *Journal of the American Chemical Society*, 138, 10100-10103, **2016**.
24. Bondar, V., Freeman B., and Pinnau I., Gas Transport Properties of Poly (Ether-B-Amide) Segmented Block Copolymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38, 2051-2062, **2000**.
25. Le Ouay B., Boudot M., Kitao T., Yanagida T., Kitagawa S. and Uemura T., Nanostructuring of PEDOT in Porous Coordination Polymers for Tunable Porosity and Conductivity, *Journal of the American Chemical Society*, 138, 10088-10091, **2016**.
26. Shen Y., Antoine Tissot and Christian Serre., Recent Progress on MOF-based Optical Sensors for VOC Sensing, *Chem. Sci*, 13, 13978, **2022**.
27. Basu S., Maes M., Cano-Odena A., Alaerts L., De D., Vos E. and Vankelecom I. F., Solvent Resistant Nanofiltration (SRNF) Membranes Based on Metal-Organic Frameworks, *Journal of Membrane Science*, 344, 190-198, **2009**.
28. Sorribas S., Gorgojo P., Téllez C., Coronas J., High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal-Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration, *Journal of the American Chemical Society*, 135, 15201-15208, **2013**.
29. McKinlay A.C., Morris R.E., Horcajada P., Férey G., Gref R., Couvreur P., Biomofs: Metal-Organic Frameworks for Biological and Medical Applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 6260-6266, **2010**.
30. Chowdhury M.A., Metal-Organic-Frameworks for Biomedical Applications in Drug Delivery, Aand as MRI Contrast Agents, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 105, 1184-1194, **2017**.

