

چندسازه‌های پلیمر/چارچوب آلی کووالانسی هترو ساختار: پیشرفت‌های اخیر و کاربردهای آن

فاطمه سراوانی، میلاد غنی*

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

چکیده ...

مواد متخلخل، به دلیل داشتن ویژگی‌های قابل توجه مانند ساختار خاص و ویژگی‌های منحصر به فرد، برای صنعت و زندگی روزمره، ضروری هستند. به طور کلی مواد جامدی که در ساختارشان حاوی حفره و منفذ هستند به عنوان مواد متخلخل تعریف می‌شوند. یکی از مفاهیم مهمی که در مواد متخلخل مورد بررسی قرار می‌گیرد تخلخل است. تخلخل از تقسیم حجم حفرات به حجم کلی ماده به دست می‌آید. حفرات موجود در مواد متخلخل به دو نوع حفرات باز و حفرات بسته تقسیم می‌شوند. حفرات باز به سطح ماده دسترسی دارند ولی حفرات بسته در درون ماده محبوس هستند. اخیراً، به دلیل ویژگی‌های برتر این مواد، توسعه مواد متخلخل نوظهور برای کاربردهای بین‌رشته‌ای، رشد چشمگیری داشته است. چارچوب‌های آلی کووالانسی (Covalent Organic Frameworks)، با داشتن ویژگی‌هایی مانند قابلیت طراحی، سطح وسیع و تخلخل بالا، به عنوان زیرساخت جدید و عالی برای محصولات بلوری متخلخل، توجه محققان زیادی را به خود جلب کرده‌اند. برای بهبود رفتار COF‌های اولیه، ادغام COF‌ها با سایر مواد، برای تشکیل چندسازه‌های مشتق شده، ضروری است. در این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در مورد چندسازه‌های هتروساختاری ساخته شده از طریق ادغام پلیمرها با COF‌ها به منظور بکارگیری در کاتالیزورها، جداسازی گاز، ذخیره‌سازی انرژی، جذب، تشخیص شیمیایی، تصویربرداری زیستی، فوتودرمانی و ایمنی مواد غذایی، ارائه خواهد شد. علاوه بر این، چالش‌های ذاتی و چشم‌اندازهای توسعه چندسازه‌های مبتنی بر COF نیز، ذکر خواهد شد.

واژه‌های کلیدی:

پلیمر،
چارچوب آلی کووالانسی،
چندسازه،
هتروساختار

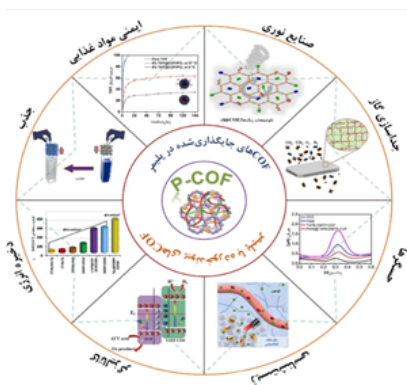
*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

۱ مقدمه

حاصل، به دلیل اثرات هم افزایی خود دارای خواص فیزیکی و شیمیایی بهتر از COFهای اولیه هستند؛ بنابراین، دامنه کاربرد این چندسازه‌ها نیز، به طور وسیعی گسترش می‌یابد. در سال‌های اخیر، پلیمرهای انعطاف‌پذیر و غیرمتخلخل با ویژگی‌های حرارتی، الکتریکی و مکانیکی برتر خود، توجه زیادی را برای کاربردهای مختلف به خود جلب کرده‌اند و در نتیجه، چندسازه‌های COF پیوندشده با پلیمر، می‌تواند ماده‌ای نویدبخش برای رفع معایب COFهای اولیه باشند. بدین ترتیب، چندسازه‌های هتروساختاری COF پیوند شده با پلیمر (P-COF, Polymer-COF)، از طریق هیبریدشدگی COFها با پلیمرهایی که دارای گروه‌های عاملی هستند، ساخته می‌شوند. خواص چندسازه‌های حاصل مانند تخلخل، حلالیت و پراکندگی به طور قابل توجهی بهبود یافته و بدین ترتیب، کاربرد آن‌ها گسترش می‌یابد [۳].

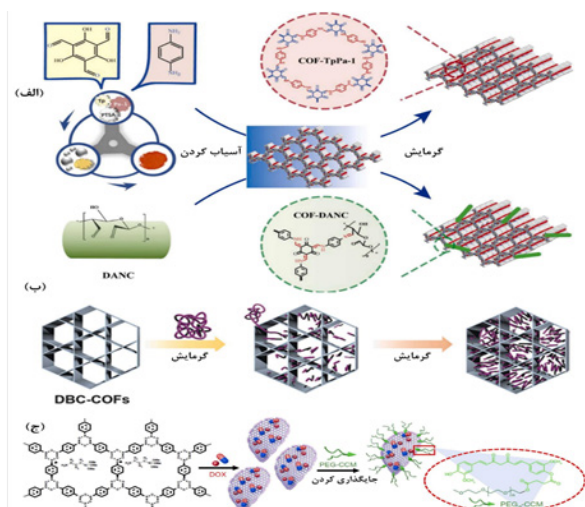
در این مقاله، هدف ما ارائه مرور کلی از تکامل چندسازه‌های P-COF است. بر اساس ساختار و ترکیب آنها، دو نوع چندسازه‌ی P-COF، ذکر خواهد شد (شکل ۱)، که شامل چارچوب‌های آلی کووالانسی جایگذاری شده در پلیمر و چارچوب‌های آلی کووالانسی پیوند خورده با پلیمر است. در چارچوب‌های آلی کووالانسی جایگذاری شده در پلیمر، پلیمرها از طریق پیوندهای شیمیایی یا امتزاج فیزیکی، در منافذ یا روی سطح COFها قرار می‌گیرند و در چارچوب‌های آلی کووالانسی پیوند خورده با پلیمر، پلیمرها بر روی سطح یا هسته COFها پیوند زده می‌شوند [۴]. پس از آن، به روش‌های سنتز و کاربردهای این چندسازه‌ها نیز اشاره خواهد شد. در نهایت، به طور خلاصه، فرصت‌ها و مسیرهای آینده برای کاربردهای این مواد نویدبخش، بیان خواهند شد.



شکل ۱ چندسازه‌های هتروساختار مبتنی بر COF: COFهای جایگذاری شده در پلیمر و COFهای پیوند خورده با پلیمر برای کاربردهای متنوع بین‌رشته‌ای.

مواد آلی متخلخل، مانند چارچوب‌های فلز-آلی (Metal Or-) (ganic Frameworks) و چارچوب‌های تری‌آزین کووالانسی (Triazine Covalent Frameworks)، قابلیت فوق‌العاده‌ای در کاربردهای چندرشته‌ای مختلف دارند. چارچوب‌های آلی کووالانسی که به عنوان ماده آلی متخلخل جدید شناخته می‌شوند، برای اولین بار در سال ۲۰۰۵ توسط عمر یاغی و همکاران، سنتز شدند. بلوک‌های ساختمانی آلی، برای ایجاد پیکربندی‌های منظم دوبعدی یا سه‌بعدی که COF نامیده می‌شوند، با یکدیگر پیوند شیمیایی قوی برقرار می‌کنند. در دهه گذشته، COFها به دلیل خواص عالی خود در مقایسه با مواد سنتی، مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند؛ زیرا COFها می‌توانند به خوبی با عناصر سبک (مانند N, O, B, H, C) پیوند کووالانسی قوی برقرار کنند؛ خواصی همچون پایداری گرمایی، چگالی کم، اندازه حفره‌های قابل تنظیم، پایداری فیزیکی و شیمیایی خوب، عملکرد آسان، سطح بسیار زیاد، تخلخل زیاد و بلورینگی بالا، باعث می‌شود تا چارچوب‌های آلی کووالانسی عملکرد بسیار خوبی را در کاربردهای مختلف نشان دهند [۱]. خواص برتر مواد بلوری، اغلب به بلورینگی بالای آن‌ها مربوط می‌شود. این مواد، می‌توانند مشکلات زیست‌محیطی مانند آلودگی آب، فرآیندهای حسگری و غیره را به طور مؤثر برطرف کنند و امکانات بالایی را برای کاربردهای تجزیه‌ای در تعدادی از زمینه‌ها مانند کاتالیز ناهمگن، نفوذپذیری گاز، دستگاه‌های نوری، تشخیص شیمیایی، ذخیره‌سازی و تبدیل انرژی ارائه دهند. علاوه بر این، COFها به دلیل تخلخل بالای خود می‌توانند به عنوان پرکننده غشاها برای ساخت غشاهای بافت مخلوط (MMM, Mixed Matrix Membranes) که برای جداسازی گاز و مایع به کار می‌روند، استفاده شوند.

COFها اغلب از طریق روش‌های حلال گرمایی سنتی، سنتز می‌شوند. محصولات به دست آمده، پودرهای COF میکروبلوری یا نانوبلوری هستند که نامحلولند و در اکثر حلال‌های آلی، پخش ضعیفی دارند. به دلیل عدم ریخت شناسی و کنترل اندازه‌ی این مواد، قابلیت پردازش آن‌ها در کاربردهای عملی، محدود است [۲]. بنابراین، یافتن روش‌های نوآورانه برای اصلاح COFها برای کاربردهای مفید بیشتر، امری ضروری است. از این رو، تلاش‌های زیادی برای ادغام COFها با سایر مواد مانند اکسیدهای فلزی، MOFها و پلیمرهای دارای گروه‌های عاملی قطبی انجام شده است. در سال‌های اخیر، چندسازه‌های هتروساختاری مبتنی بر COF و سایر مواد دو بعدی مانند گرافن و مکسین توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. چندسازه‌های



شکل ۲ (الف) فرایند سنتز چندسازه‌ی COF-DANC با استفاده از روش آسیاب فیزیکی (ب) پوشش‌دار کردن PEG به کانال‌های نانوحفره 2-DBC با استفاده از روش انتشار فیزیکی (ج) تهیه نانوجندسازه‌ی PEG-CCM@APTES-COF-1 از طریق روش خود مونتاژ.

۲-۲ پلیمری شدن در جا با واسطه مونومر

روش پلیمری شدن در جا، راهبردی رایج برای تشکیل پلیمرها از مونومرها است. این فرایند اغلب در محلول، تحت شرایط خاص، مانند وجود تابش فرابنفش (UV) یا آغازگرها رخ می‌دهد. علاوه بر این، زنجیره‌های پلیمری مورد نظر باید به اندازه کافی کوچک باشند تا به درستی وارد منافذ COF شوند یا به صورت درجا، روی سطح آنها، رشد کنند. به طور کلی، مونومرهای قابل پلیمر شدن مورد استفاده، دارای زنجیره جانبی کوتاه هستند. برای سازماندهی مواد P-COF، سه رویکرد اصلی وجود دارد، از جمله: پلیمری شدن الکتریکی، پلیمری شدن ناشی از رادیکال و پلیمری شدن به کمک اکساینده. این روش‌ها موجب اثربخشی و تولید در مقیاس بزرگ، در کاربردهای عملی می‌شوند. در سال ۲۰۱۶، مولزر و همکاران، برای اولین بار روش پلیمری شدن الکتریکی را برای تهیه چندسازه‌های PE-COF DOT ارائه کردند که در آن، مونومرهای EDOT در منافذ COF قرار گرفتند [۸]. محلول EDOT در تترابوتیل آمونیوم پرکلرات (TBAP و الکترولیت) تهیه شد. پلیمری شدن الکتریکی چنین محلولی در دستگاه سه الکترودی، تحت جو آرگون انجام شد که در آن فیلم COF (DAAQ-TFP) روی بستر طلا به عنوان الکترود کار رسوب داده شد. پس از ۹ چرخه پلیمری شدن الکتریکی، الکترود کار، با استون و استونیتریل شسته شد تا مونومرهای واکنش نداده حذف شوند و در نهایت COF اصلاح شده با PEDOT به دست آمد (شکل ۳ الف). با

۲ سنتز چندسازه‌های P-COF

روش سنتز چندسازه‌های P-COF را می‌توان به دو دسته‌ی اصلی طبقه‌بندی کرد: (الف) پوشش فیزیکی مانند مخلوط کردن فیزیکی (به عنوان مثال آسیاب، تکان دادن و فراصوت)، انتشار فیزیکی، خودمونتاژ پلیمرها و پلیمر شدن در جای مونومرها داخل نانوحفره‌ها یا روی سطح COFها یا COFهای اصلاح شده و (ب) پیوند شیمیایی پلیمرها با COF. در این راستا، به اختصار به معرفی روش‌های سنتزی فوق پرداخته خواهد شد.

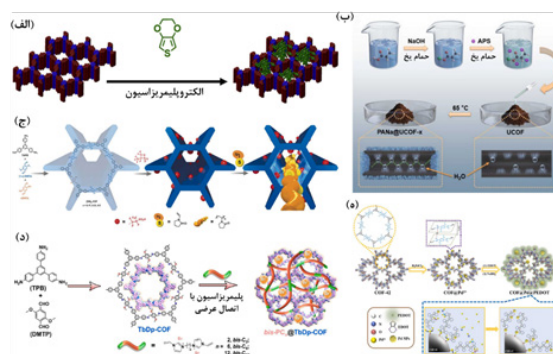
۲-۱ ترکیب فیزیکی، انتشار و خودآرایی

آماده‌سازی مکانو-شیمیایی مواد سنتزی، به معنی تبدیل شیمیایی ناشی از نیروهای مکانیکی است؛ این روش، کم‌هزینه و بدون مصرف یا با مصرف حلال است که قابلیت تولید و پایداری زیست‌محیطی برای تولید مواد دارد. روش مکانو-شیمیایی، عموماً برای تهیه مواد نانو ساختاری مانند کمپلکس‌های فلزی، پلیمرها، MOFها و غیره استفاده می‌شود. ژو و همکاران، در سال ۲۰۲۲، چندسازه‌ی نانوسلولزی COF (COF-DANC) را، به روش آسیاب فیزیکی ساده، با استفاده از آسیاب قابل حمل، سنتز کردند [۵]. پودر سلولز بلوری، همراه با COF-TpPa-1 و حلال، آسیاب شدند. سپس مخلوط حاصل، حرارت داده شد و بعد از آن سرد شد و چندین بار با آب، دی متیل فرمامید (DMF) و استون شسته شد و سپس خشک شد. در نهایت، پودر COF-DANC به دست آمد (شکل ۲ الف). در سال ۲۰۱۹، چندسازه‌های COF-PEG، با استفاده از روش انتشار فیزیکی به کمک حلال، در دماهای بالا، توسط ژو و همکاران، تهیه شد [۶]. در آن پژوهش، ابتدا نمونه‌های P (2-DBC COF)، در یک آون خلاء خشک شدند. سپس مخلوط COFها، پلی اتیلن گلیکول (PEG) و استونیتریل، تا دمای ۹۰ °C حرارت داده شد. سپس مخلوط مجدداً تا دمای بالای ۱۰۰ °C گرم شد. در نهایت، زنجیره‌های PEG در داخل کانال‌های نانو منفذ COFها محصور شدند تا هیبریدهای COF-PEG را فراهم کنند (شکل ۲ ب). در سال ۲۰۱۸ نیز، نانوجندسازه‌های P-COF قابل پخش در آب (با مشخصه PEG-CCM@APTES-COF-1)، طبق روش خودآرایی، از طریق COFهای عامل دار با آمین خود مونتاژ (APTES-COF-1) و مشتقات کورکومین تک‌عاملی اصلاح شده با پلی اتیلن گلیکول (PEG-CCM)، توسط ژانگ و همکارانش، سنتز شدند. PEG-CCM و APTES-COF-1 در حلال ۱، ۴-دی‌اکسان، با هم، هم زده شدند؛ سپس در آب دیونیزه (DI) پراکنده شدند و در نهایت، برای به دست آوردن نانوجندسازه‌ی P-COF، خشک شدند (شکل ۲ ج) [۷].

(VP)، در منافذ COFها استفاده کردند و چندسازه‌های PVP@COF را تولید کردند [۱۰]. در کار آنها، از دی‌وینیل‌بنزن به‌عنوان اتصال‌دهنده کووالانسی برای قفل کردن زنجیره‌های PVP، که در طول فرایند پلیمری‌شدن در سراسر نانومجره‌های COF روزه می‌شوند، استفاده شد (شکل ۳ ج). آن‌ها نشان دادند که فعالیت کاتالیزوری برای این چندسازه‌ها به دلیل پیچیدگی زنجیره‌های پلیمری به شدت کاهش یافته است و تماس کامل آن‌ها با مکان‌های فعال COFها را دشوار می‌کند و از این رو، منجر به هم‌افزایی بی اثر می‌شود. پلیمرهای حاصل از مایعات یونی (ILs)، ممکن است با پلیمری‌شدن رادیکال در نانومجره‌های COF، پوشش‌دار شوند. اخیراً در سال ۲۰۲۲، لیو و همکاران، هتروساختارهای poly-ILs@COF را از TPB-DMTP (TbDp-COF) و سه مایع یونی مختلف (bis-Cn)، برای جداسازی نمونه هدف ساختند. مایعات یونی مبتنی بر TbDp-COF و امیدازولیوم، به دلیل رفتار کاتیونی، خواص آسان و اندازه‌های قابل تنظیم، به ترتیب به‌عنوان بافت صلب و مونومرهای پرکننده، مورد استفاده قرار گرفتند. برای تهیه چندسازه‌های bis-PCn@TbDp-COF، ابتدا مونومرهای مایعات یونی bis-Cn، از قبل در داخل منافذ TbDp-COF آغشته شدند. در مرحله بعد، پلیمری‌شدن مایعات یونی ناشی از رادیکال درجا، با استفاده از ۲،۲-آزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل، به‌عنوان آغازگر رادیکال، انجام شد (شکل ۳ د). با توجه به مطالعات فوق، روش پلیمری‌شدن القاشده با رادیکال، روشی موثر برای ساخت مواد هتروساختار P-COF است. در نهایت، پلیمری‌شدن به‌کمک اکسیدان، به‌طور گسترده برای ساخت موثر چندسازه‌های P-COF از پلیمرهای π -مزدوج استفاده شد. با استفاده از این روش، می‌توان چنین پلیمرهایی را روی سطح خارجی COFها قرار داد یا در منافذ COFها به دام انداخت.

۲-۳ پیوند پلیمرها به سطح یا منافذ COF

راهبرد پیوند پلیمرها یا مشتقات مبتنی بر فلز در زمینه‌های MOF، به‌طور گسترده برای ساخت چندسازه‌های پلیمر-MOF استفاده شده است. این روش، به‌خوبی توسط اصلاح پس‌ساختاری (PSM, Post-synthetic Modification) یا عامل‌دار کردن از طریق تشکیل پیوند کووالانسی یا کئوردینانسی انجام می‌شود. در سال‌های اخیر این رویکرد، برای اصلاح COFها مورد استفاده قرار گرفته است. با این حال، مطالعات قبلی بیشتر بر پیوند گروه‌های عاملی در ماتریس‌های COF به‌جای زنجیره‌های پلیمری متمرکز بودند. اخیراً، ادغام پلیمرها با COF با استفاده از



شکل ۳ طرح‌واره‌ای از روش‌های پلیمری‌شدن متنوع برای ساخت چندسازه‌های P-COF

استفاده از این روش، تشکیل پلیمرها در داخل منافذ COF، کاملاً موثر و ساده است. با این حال، چند شرط در این فرایند مورد نیاز است: ۱. محلول الکترولیتی باید رسانا باشد، ۲. مونومرها باید تحت الکترولیز اکسایش و احیا، فعال باشند و ۳. اندازه مونومرها باید مناسب باشد تا به‌طور مناسب، وارد منافذ COF شوند. بنابراین، انتخاب صحیح مونومرها و الکترولیت‌ها، قبل از استفاده از آنها برای اپلیمری‌شدن الکترولیتی درجا، بسیار ضروری است [۸].

پلیمری‌شدن رادیکال‌های آزاد، رویکرد گسترده‌ای برای به دست آوردن پلیمرها و چندسازه‌های مختلف است که با افزودن پی‌درپی رادیکال‌های آزاد، برای ایجاد پلیمر از مونومرهای وینیل، انجام می‌شود. این روش، از طریق واکنش زنجیره‌های انجام می‌شود و روشی توسعه یافته برای فرایند پلیمری‌شدن زنجیره‌ای با پلیمری‌شدن آنیونی، کاتیونی و کئوردینانسی است. این راهبرد، برای تشکیل چندسازه‌های P-COF نیز استفاده شده است؛ که در آن، پلیمرها می‌توانند وارد منافذ COF شوند یا به‌صورت درجا، روی سطح آن‌ها رشد کنند. در سال ۲۰۲۲، یانگ و همکاران، از پلیمری‌شدن رادیکال برای رشد درجا پلی‌آکریلات‌سدیم (PANA) روی سطح UCOF استفاده کردند [۹]. آن‌ها در این روش، UCOFها را به‌طور مساوی با N,N'-متیلن دی‌آکریل آمید، آمونیوم‌پرسولفات (APS)، اسیدآکریلیک و سدیم‌هیدروکسید مخلوط کردند. در مرحله بعد، مخلوط در آون خلاء (۶۵ °C) برای القای پلیمری‌شدن رادیکال نگه‌داری شد. در نهایت، چندسازه‌های PANA@UCOF با رشد درجا PANA روی سطح UCOFها، به‌دست آمدند (شکل ۳ ب). در ساخت PANA@UCOF، واکنش درجا بهتر از روش آسیاب فیزیکی بود. سان و همکاران، از روش پلیمری‌شدن القاشده با رادیکال، برای به‌دام‌انداختن مونومر ۱-وینیل-۲-پیرولیدین

می‌تواند کاربردهای بیشتری را به همراه داشته باشد. COF‌های کایرال، از بخش‌های سازنده کایرال کوچک و عامل دار کردن شیمیایی ایجاد شده‌اند. با وارد کردن پلیمرها به زمینه COF، چندسازه‌های هتروساختار با چند مکان فعال، تشکیل می‌شوند که از مزایای کاتالیزوری بالایی برخوردارند [۱۳].

۳-۲ جداسازی گاز

چندسازه‌های P-COF تهیه شده با پلیمرها و COF‌ها، برای تولید غشاهای زمینه مخلوط (MMM)، نویدهای زیادی برای جداسازی و نفوذپذیری بسیار مؤثر و مقرون به صرفه‌ی گازها دارند. در مقایسه با غشاهای MOF سنتی، MMM‌های مبتنی بر COF، از انرژی کمتر، پردازش آسان و گزینش‌پذیری بالا استفاده می‌کنند. در این غشاهای COF به‌عنوان پرکننده عمل می‌کنند. بیشتر COF‌ها، توسط فعل و انفعالات شیمیایی بر روی سطح پلیمرهای مورد نظر، قرار می‌گیرند و از این رو، فاز پراکنده (یعنی پرکننده‌ها) و فاز پیوسته (یعنی پلیمرها) نیازمند پیوند پایدارند. سازوکار جداسازی گاز توسط MMM‌ها می‌تواند ناشی از وجود بخش‌های پلیمری متصل یا پراکنده یکنواخت در COF‌ها باشد که باعث می‌شود غشاهای یکنواخت بوده و سازگاری خوبی داشته باشند. در نتیجه، انتقال گاز کاهش می‌یابد و منجر به بهبود نفوذپذیری گاز می‌شود. علاوه بر این، توزیع COF‌ها یا پلیمرها در MMM‌ها می‌تواند تا حد زیادی بر مسیرهای انتقال گاز تأثیر بگذارد. به‌عنوان مثال، مسیر می‌تواند پریچ و خم‌تر شود و در نتیجه نفوذپذیری کاهش یابد [۱۴].

۳-۳ ذخیره‌ی انرژی

بلوک‌های ساختمانی COF را می‌توان با استفاده از اصلاح پسا سنتزی یا تغییر مناسب پیش‌سازهای واکنشی، توسط گروه‌های عاملی مورد نظر، عامل‌دار کرد. مواد فعال اکسایش-کاهش آلی، به دلیل رفتارهای فیزیکی-شیمیایی برتر و عملکرد ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی قابل توجه، در مقایسه با سایر مواد معدنی فعال مبتنی بر فلز، مزایای زیادی برای سامانه‌های ذخیره انرژی دارند. COF‌های فعال اکسایش-کاهش که با وارد کردن مواد فعال ردوکس به زمینه COF تهیه می‌شوند نیز می‌توانند برای ذخیره انرژی الکتروشیمیایی استفاده شوند. با این حال، بیشتر COF‌ها به دلیل رسانایی ذاتی پایین، کاهش قابل توجهی در ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی دارند. جالب توجه است که پلیمرهای فعال پلیمرهای رسانا به دلیل خواص پلیمری خود، مانند سهولت ساخت دستگاه، پایداری خوب و پردازش عالی، عمدتاً برای دستگاه‌های ذخیره انرژی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. متعاقباً،

این روش، در کاربردهای چندرشته‌ای عملی، بسیار توسعه یافته است. مشخص شد که ترکیب زنجیره‌های پلیمری در COF‌ها، نه تنها می‌تواند عملکرد مکانیکی آن‌ها را به‌طور قابل ملاحظه‌ای تقویت کند، بلکه ویژگی‌های برتری را به چندسازه‌های P-COF می‌بخشد. به‌طور کلی، بیشتر COF‌ها از پیش‌سازه‌هایی که دارای گروه‌های عاملی آلدئید (CHO) و آمین (NH₂) به‌عنوان سطوح واکنشی هستند، سنتز می‌شوند. پلیمرها ممکن است بیشتر توسط گروه‌های آمین یا آلدئیدی، عامل‌دار شوند. متعاقباً، آلدئید در COF‌ها می‌تواند با پلیمرهای عامل‌دار آمینی واکنش دهد و بالعکس، آمین موجود در COF‌ها نیز می‌تواند با پلیمرهای پایان‌یافته با آلدئید، بر اساس واکنش شیف-باز، واکنش داده، چندسازه‌های P-COF را فراهم کند [۱۱].

PSM یا روش عامل‌دار کردن COF‌ها، به‌عنوان رویکرد جایگزین برای بهبود ویژگی‌های ذاتی آن‌ها و همچنین گسترش بیشتر کاربردهای آن‌ها شناخته شده است. با این وجود، اصلاح شیمیایی برای COF‌ها نگرانی‌های زیادی دارد، زیرا روش‌های مرسوم همیشه انرژی و زمان زیادی را مصرف می‌کنند. علاوه بر این، در شرایط واکنش شدید، بلورینگی COF‌ها می‌تواند به شدت از بین برود. اخیراً، سنتز القاشده تابشی به‌عنوان روشی کارآمد برای اصلاح پسا سنتزی COF‌ها برای تهیه چندسازه‌های P-COF شناخته شده است. روش سنتز القاشده تابشی ناشی از تشعشع، دارای مزایای بسیاری مانند عملکرد راحت، انرژی کم، صرفه‌جویی در زمان و تولید در مقیاس بزرگ است [۱۲].

۳ کاربردهای چندسازه‌های P-COF

چندسازه‌های P-COF دارای خواص مفید مربوط به COF (مانند پایداری، تخلخل، چگالی کم و بلورینگی) و پلیمرها (مانند پراکندگی و انعطاف پذیری) هستند. علاوه بر این، اصلاح شیمیایی COF‌ها یا پلیمرها می‌تواند تعداد زیادی چندسازه‌ی P-COF را تولید کند که برای بسیاری از کاربردهای بالقوه در کاتالیز، نفوذپذیری گاز، ذخیره‌سازی انرژی، حسگرها، دستگاه‌های نوری و غیره مناسب هستند. کاربردهای میان‌رشته‌ای نوظهور P-COF عبارتند از:

۳-۱ فعالیت کاتالیزوری

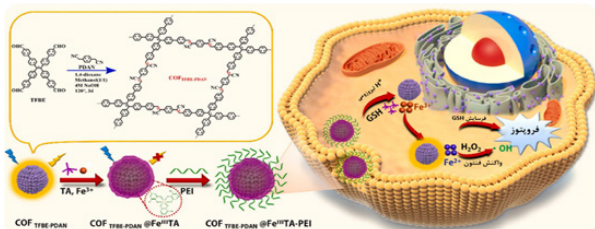
COF‌ها، به دلیل ماهیت متخلخل و پایدار، به‌طور گسترده، در محیط واکنش با شرایط سخت و دشوار و در فرایندهای کاتالیزوری استفاده شده‌اند. علاوه بر این، مکان‌های فعال چارچوب‌ها را می‌توان با عملکرد شیمیایی یا بازآرایی دیواره‌های نانوحفره با سایر گروه‌های عاملی اصلاح کرد که این امر،

۳-۶ کاربردهای زیستی

زیست‌شناسی، علمی بین رشته‌ای است که شامل فیزیولوژی، زیست‌شناسی سلولی، بیوشیمی، بیوفیزیک و علوم زیست‌پزشکی است. COFها مواد بالقوه‌ای هستند که به دلیل زیست‌سازگاری مناسب، تخلخل بالا، سطح بزرگ و عملکرد قابل تنظیم، به عنوان حامل دارو، مواد ضدباکتری و ضدالتهابی و غیره، برای کاربردهای زیستی، قابل استفاده هستند. استفاده از COF برای جذب مستقیم داروهای رایج، به دلیل پایداری ضعیف، پراکندگی کم و نفوذپذیری کم در غشای سلولی، دارای اشکالات ذاتی زیادی است. بنابراین، ادغام پلیمرهای موردنظر با COFها، می‌تواند این چالش‌ها را برطرف کند و برای کاربردهای مختلف مانند تصویربرداری زیستی، درمان نوری، درمان فوتودینامیک، دارورسانی و غیره مفید باشد. تصویربرداری فلئورسنت روش تصویربرداری غیرتهاجمی اساسی برای فرایندهای زیستی است که به دلیل کارایی هزینه، حساسیت قابل توجه و راحتی بالا، انجام می‌شود. این فناوری، به تازگی برای تشخیص سرطان نیز مورد استفاده قرار گرفته است. گروه ژانگ در سال ۲۰۲۲، چندسازه‌ی COF@Fe^{III}TA-PEI را با پیوند پلیمر پلی‌اتیلن ایمین با بار مثبت (PEI) بر روی سطح COF عامل‌دار شده (TFBE-PDAN)، از طریق اصلاح پسااستزی، به منظور تصویربرداری زیستی قابل فعال‌سازی در سلول‌های تومور هدف، تهیه کرد (شکل ۴) [۱۸].

۳-۷ کاربرد نوری

رفتار نوری، تعامل نور با مواد است و کاربردهای برجسته بسیاری را مانند حسگرهای فلئورسنت، تشخیص مواد شیمیایی، دستگاه‌های نوری، تصویربرداری زیستی و غیره در صنعت و زندگی روزمره به ارمغان می‌آورد. COFهای مورد استفاده، به دلیل ماهیت متخلخل و بلورینگی، به طور گسترده در کاربردهای نوری از جمله جذب و انتشار نور استفاده می‌شوند. اخیراً، مواد هتروساختار P-COF نیز کاربرد بالقوه خود را در ماکروسکوپی نوری، نشان داده‌اند. هنگامی که COFها در



شکل ۴ تشکیل COF@FeIIITA-PEI به منظور تصویربرداری زیستی فعال در سلول‌های تومور هدف.

پلیمرهای رسانا (مانند PEDOT، پلی‌پیرول، و پلی‌استیلن) را نیز می‌توان با ساختارهای COF ادغام کرد تا رسانایی COFها را برای کاربردهای ذخیره انرژی بهبود بخشند [۱۵].

۳-۴ پاکسازی محیط زیست

در سال‌های اخیر، چندسازه‌های P-COF که برای پاکسازی محیط‌زیست، به ویژه تصفیه آب با فرایندهای جذب استفاده می‌شوند، پیشرفت چشمگیری داشته‌اند. تعداد زیادی از آلاینده‌ها از محیط‌های مختلف توسط چندسازه‌های مبتنی بر COF و مشتقات آنها حذف شده‌اند. به عنوان مثال، امروزه فلزات سنگین، داروها یا محصولات مراقبت شخصی، به دلیل خواص سمی، آلرژیک و سایر اثرات نامطلوب، آلاینده‌های مهمی هستند و سلامت انسان و محیط اطراف، تحت تأثیر آنها قرار می‌گیرد. قبل از رها شدن در محیط باید با اقدامات مناسب، جذب شوند. چندسازه‌های ساخته شده از طریق ترکیب COFها با پلیمرها، جاذب‌های بسیار مؤثری برای حذف آلاینده‌ها از منابع آبی از طریق فرایند جذب هستند. برای یون‌های فلزات سنگین، ترکیبات آلی، داروها و عناصر رادیواکتیو، تعداد زیادی از چندسازه‌های P-COF گزارش شده است که به طور مؤثر، آنها را از محیط‌های آبی با گزینش‌پذیری و ظرفیت جذب بالا حذف می‌کند. آلاینده‌های اصلی فلزات سنگین در آب شامل جیوه (II)، سرب (II)، آهن (II)، کبالت (II)، مس (II) و غیره هستند که معمولاً جذب آنها به روش جذب کئوردیناسیونی و تبادل یونی از طریق مکان‌های لیگاند روی سطح COFها اتفاق می‌افتد [۱۶].

۳-۵ تشخیص شیمیایی و حسگر

علم مواد از اوایل قرن بیستم به سرعت توسعه یافته است. زئولیت‌ها، گرافن یا اکسیدهای فلزی، به دلیل پایداری، انعطاف‌پذیری مکانیکی خوب و ماشین‌کاری، می‌توانند برای تشخیص و سنجش شیمیایی استفاده شوند. با این حال، آنها معایبی مانند داشتن ساختار واحد، حلالیت کم یا سطح کم را دارند. COFها به عنوان مواد متخلخل بالقوه، می‌توانند این چالش‌ها را برطرف کنند. اخیراً، چندسازه‌های P-COF، به دلیل خواص هم‌افزایی ارزشمند بین COFها (به عنوان مثال، سطح بزرگ، سطوح فعال زیاد، اندازه منافذ قابل تنظیم) و پلیمرها (مانند انعطاف‌پذیری)، به طور گسترده برای تشخیص و سنجش شیمیایی ترکیبات آلی، استفاده شده‌اند [۱۷].

۴ نتیجه‌گیری و چشم‌انداز

در سال‌های اخیر، تلاش‌های زیادی برای تولید چندسازه‌های مبتنی بر COF صورت گرفته است. به لطف ساختار منحصر به فرد COFها، ادغام پلیمرهای قابل پردازش در چارچوب‌های COF متخلخل، برای ساخت مواد P-COF هتروساختار، به دلیل ویژگی‌های عالی و خواص فیزیکی-شیمیایی برتر، عملکرد بهتری نسبت به COFهای اولیه ارائه می‌دهند. این ویژگی‌های استثنایی، کاربردهای بالقوه زیادی برای ساختارهای P-COF در آینده نزدیک دارند. علاوه بر این، توسعه‌ی روش‌های سنتز کاربردی برای طراحی چندسازه‌های ترکیبی با مورفولوژی و اندازه‌های کاملاً مشخص نیز، پیش‌نیازی حیاتی است. این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در مسیرهای سنتزی و کاربردهای چندرشته‌ای نوظهور چندسازه‌های P-COF را در کاتالیز، جذب و جداسازی گاز، ذخیره انرژی، جذب، تشخیص و سنجش مواد شیمیایی، فتوترایی، تصویربرداری زیستی، صنایع نوری و ایمنی مواد غذایی خلاصه کرده است. با وارد کردن پلیمرهای مورد نظر در ساختارهای COF، فاکتورهای کلیدی پلیمرها مانند توپولوژی، جهت‌گیری و غیره را می‌توان کنترل کرد؛ زیرا زنجیره‌های پلیمری معمولاً به‌طور تصادفی رشد کرده و درهم فرو می‌روند. این کنترل، امکان تنظیم دقیق خواص پلیمر را فراهم می‌کند، که خواص ناشناخته آن‌ها را برمی‌انگیزد. علاوه بر این، اصلاح COFها با پلیمرهای آب‌دوست می‌تواند به‌طور قابل توجهی حلالیت، پراکندگی و زیست‌سازگاری COFها را در محیط‌های آبی یا فیزیولوژیکی، بهبود بخشد و در نتیجه، کاربرد آن‌ها را در زمینه‌های متعدد گسترش می‌دهد. ساختار غشاهای با استفاده از COFها، به دلیل ویژگی‌های سفت و شکننده آن‌ها به‌طور جدی محدود شده است. بنابراین، ادغام پلیمرها با COFها برای تهیه غشاهای ماتریس مخلوط مبتنی بر P-COF مزایای بسیار زیادی مانند انعطاف‌پذیری عالی، خواص مکانیکی برتر و غشاهای بدون نقص دارد.

اگرچه چندسازه‌های P-COF با ویژگی‌های برتر در حوزه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند، اما هنوز در مرحله آزمایشگاهی هستند و برای رفتن از مطالعات نظری به کاربردهای عملی، باید مسیر طولانی را پشت سر بگذارند. بنابراین، بهینه‌سازی روش سنتز برای تولید P-COFهای مقرون به‌صرفه و سبز، برای کاربردهای صنعتی ضروری است. علاوه بر این، سطح ویژه و تبلور P-COFs به‌طور قابل توجهی در مقایسه با COFهای حجیم مربوطه، کاهش می‌یابد که ضروری است این

سامانه‌های پلیمری پراکنده می‌شوند، می‌توانند باعث ایجاد لایه‌های P-COF انعطاف‌پذیر، بسیار شفاف و با اندازه بزرگ شوند و از خواص استثنایی پلیمرها استفاده کنند. علاوه بر این، انعطاف‌پذیری، پایداری و پراکندگی COFها را می‌توان از طریق اصلاح با پلیمرهای خاص، به‌خوبی تنظیم کرد. در نتیجه، چندسازه‌های به‌دست‌آمده، پراکندگی عالی و رفتارهای پاسخ فلوئورسنت هوشمند را نشان می‌دهند که به تغییرات قابل توجهی در شدت فلورسانس نسبت داده می‌شود. به‌طور کلی، نقش حیاتی پلیمرها در P-COFها می‌تواند شامل موارد زیر باشد: ۱. اتصال عرضی پلیمرها با COF برای به‌دست آوردن ساختار غشایی یکپارچه. ۲. پلیمرها در طول فرایند انتقال پروتون درون مولکولی حالت برانگیخته، به‌عنوان گیرنده پروتون عمل می‌کنند. ۳. به‌منظور حرکت قطعات پلیمری از حرکات میکروسکوپی به حرکات ماکروسکوپی و ۴. افزایش برگشت‌پذیری در تغییر حجم ساختاری COFها [۱۹ و ۲۰].

۳-۸ ایمنی مواد غذایی

تولیدکنندگان و مصرف‌کنندگان به ایمنی مواد غذایی اهمیت زیادی می‌دهند، زیرا به سلامت انسان مربوط می‌شود. COFها به دلیل مزایای زیستی منحصر به فرد، مانند سمیت سلولی کم و زیست‌سازگاری خوب، در مقایسه با MOFها یا سایر نانومواد، برای کاربردهای ایمنی مواد غذایی استفاده شده‌اند. این ترکیبات، کاربردهای گسترده‌ای در تجزیه و تحلیل مواد غذایی دارند. با وجود تطبیق‌پذیری آن‌ها، پراکندگی ضعیف اکثر COFها در حلال‌ها نقص به‌شمار می‌رود که به‌طور قابل توجهی استفاده از آن‌ها را در مهندسی مواد غذایی محدود می‌کند. اخیراً، به‌لطف ویژگی‌های هم‌افزایی پلیمرهای مورد نظر در P-COF، مانند قابلیت تعویض حرارتی، ظرفیت بالا و پراکندگی خوب در آب، این ترکیبات، کاربردهای زیادی را به ارمغان آورده‌اند. در واقع، عملکرد رهاسازی P-COFs را می‌توان با پیوند زنجیره‌های پلیمری از طریق واکنش حرارتی بهتر به COFها به‌خوبی تعدیل کرد. علاوه بر این، چندسازه‌ها خواص بهبودیافته، فعالیت ضدباکتریایی خوب و زیست‌سازگاری را نشان می‌دهند. در زمینه ایمنی مواد غذایی، آب‌گریزی عامل بسیار مهمی برای بسته‌بندی کالاها (به‌عنوان مثال، سبزیجات و میوه‌ها) در محیط‌های با رطوبت نسبی بالا است. این خاصیت در P-COFها می‌تواند از فاسدشدن کالاهای بسته‌بندی جلوگیری کرده، در نتیجه چسبندگی ریزاندام‌واره‌ها را کاهش دهد [۲۱ و ۲۲].

امر برای افزایش ظرفیت استفاده از آن‌ها، مورد توجه قرار گیرد. با این وجود، استفاده از پلیمرها برای ترکیب با COFها کاملاً محدود است. با وجود دانش محدود، دامنه وسیعی برای توسعه‌ی این چندسازه‌ها وجود دارد: ۱ بهینه‌سازی راهبردهای سنتزی برای ترویج کاربردهای صنعتی. ۲ درک سازوکارهایی برای روشن‌شدن رابطه بین ساختار و ویژگی‌های آن‌ها. ۳ توسعه‌ی چندسازه‌های چندمنظوره برای افزایش امکانات هم‌افزایی آن‌ها و

۴ شبیه‌سازی محاسباتی برای پیش‌بینی پارامترهای سنتزی. به‌طورکلی، با این حال، مطالعات بر روی P-COFها، به‌عنوان ترکیب جدید از مواد آلی متخلخل با خواص برجسته، در بسیاری از زمینه‌های متنوع به‌سرعت در حال توسعه‌اند. ما معتقدیم که با تحقیقات مستمر، مواد کامپوزیت P-COF کاربردهای بین‌رشته‌ای واقعی خود را پیدا خواهند کرد و ارزش زیادی در آینده ارائه خواهند کرد.

مراجع

- Ding S.Y., Gao J., Wang Q., Zhang Y., Song W. G., Su C. Y., Wang W., Construction of Covalent Organic Framework for Catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki–Miyaura Coupling Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 133, 19816-19822, **2011**.
- Geng K., He T., Liu R., Dalapati S., Tan K.T., Li Z., Jiang D., Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions, *Chemical Reviews*, 120, 8814-8933, **2020**.
- Beagle L.K., Moore D.C., Kim G., Tran L.D., Miesle P., Nguyen C., Glavin N.R., Microwave Facilitated Covalent Organic Framework/Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 46876-46883, **2022**.
- Zhang G., Hong Y.L., Nishiyama Y., Bai S., Kitagawa S., Horike S., Accumulation of Glassy Poly (Ethylene Oxide) Anchored in a Covalent Organic Framework as a Solid-state Li⁺ Electrolyte, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 1227-1234, **2018**.
- Zhu C., Pang S., Chen Z., Bi L., Wang S., Liang C., Qin C., Synthesis of Covalent Organic Frameworks (COFs)-nanocellulose Composite and its Thermal Degradation Studied by TGA/FTIR, *Polymers*, 14, 3158, **2022**.
- Xie Z., Wang B., Yang Z., Yang X., Yu X., Xing G., Chen L., Stable 2D Heteroporous Covalent Organic Frameworks for Efficient Ionic Conduction, *Angewandte Chemie International Edition*, 58, 15742-15746, **2019**.
- Zhang G., Li X., Liao Q., Liu Y., Xi K., Huang W., Jia, X., Water-dispersible PEG-curcumin/amine-functionalized Covalent Organic Framework Nanocomposites as Smart Carriers for in Vivo Drug Delivery, *Nature Communications*, 9, 2785, **2018**.
- Mulzer C.R., Shen L., Bisbey R.P., McKone J.R., Zhang N., Abruña H.D., Dichtel W.R., Superior Charge Storage and Power Density of a Conducting Polymer-modified Covalent Organic Framework. *ACS Central Science*, 2, 667-673, **2016**.
- Yang J., Xie C., Yang Q., Wang S., Gao Y., Ji J., Sun D., PANa/Covalent Organic Framework Composites with Improved Water Uptake and Proton Conductivity, *Chemical Communications*, 58, 1131-1134, **2022**.
- Sun Q., Tang Y., Aguila B., Wang S., Xiao F.S., Thallapally P.K., Ma S., Reaction Environment Modification in Covalent Organic Frameworks for Catalytic Performance Enhancement, *Angewandte Chemie International Edition*, 58, 8670-8675, **2019**.
- Liu Y., Zhou W., Teo W.L., Wang K., Zhang L., Zeng Y., Zhao Y., Covalent-organic-framework-based Composite Materials, *Chem*, 6, 3172-3202, **2020**.
- Wang Y., Xie M., Lan J., Yuan L., Yu J., Li J., Shi W., Radiation Controllable Synthesis of Robust Covalent Organic Framework Conjugates for Efficient Dynamic Column Extraction of ⁹⁹TcO₄⁻, *Chem*, 6, 2796-2809, **2020**.
- Liu S., Wang M., He Y., Cheng Q., Qian T., Yan C., Covalent Organic Frameworks Towards Photocatalytic Applications: Design Principles, Achievements, and Opportunities, *Coordination Chemistry Reviews*, 475, 214882, **2023**.
- Li J., Cheng Z., Wang Z., Dong J., Jiang H., Wang W., Zhu G., Ultramicroporous Covalent Organic Framework Nanosheets with Functionality Pair for Membrane C₂H₂/C₂H₄ Separation, *Angewandte Chemie*, 135, e202216675, **2023**.
- DeBlase C.R., Hernández-Burgos K., Silberstein K.E., Rodríguez-calero G.G., Bisbey R.P., Abruña H.D., Dichtel W.R., Rapid and Efficient Redox Processes Within 2D Covalent Organic Framework Thin Films, *ACS Nano*, 9, 3178-3183, **2015**.
- Zheng L., Song Q., Tan P., Wang S.T., Liu X.Q., Sun, L.B., Endowing Covalent Organic Frameworks with Photo Responsive Active Sites for Controllable Propylene Adsorption, *Small*, 19, 2207291, **2023**.
- Xie Y., Chen Y., Sun X., Wang Y., Wang Y., Conducting Polymer Engineered Covalent Organic Framework as a Novel Electrochemical Amplifier for Ultrasensitive Detection of Acetaminophen, *Chinese Chemical Letters*, 32, 2061-2065, **2021**.
- You J., Yuan F., Cheng S., Kong Q., Jiang Y., Luo X., Zhang C., AIEgen-based Sp² Carbon-conjugated Covalent Organic Frameworks with High Stability and Emission for Activatable Imaging and Ferroptosis in Target Tumor Cells, *Chemistry of Materials*, 34, 7078-7089, **2022**.
- Chen H., Gu Z.G., Zhang J., Chiral-induced Ultrathin Covalent Organic Frameworks Nanosheets with Tunable Circularly Polarized Luminescence, *Journal of the American Chemical Society*, 144, 7245-7252, **2022**.
- Guo X., Mao T., Wang Z., Cheng P., Chen Y., Ma S., Zhang Z., Fabrication of Photoresponsive Crystalline Artificial Muscles Based on Pegylated Covalent Organic Framework Membranes, *ACS Central Science*, 6, 787-794, **2020**.
- Huang Y., Feng D., Li X., Li W., Ren J., Zhong H., Covalent Organic Frameworks Assisted for Food Safety Analysis, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1-20, **2023**.
- Hu K., Wang Y., Wang G., Wu Y., He Q., Research Progress of the Combination of COFs Materials with Food Safety Detection, *Food Chemistry*, 136801, **2023**

