

## مهندسی ساختار چارچوب‌های فلزی-آلی در کاربرد کاتالیستی

فهمیه حوری آباد صبور\*، هانیه بخشی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل

### چکیده

وجود کاتالیست‌های گزینش پذیر به لحاظ شکل و اندازه مولکولی در بسیاری از واکنش‌های کاتالیستی در صنایع مختلف از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. شاخص‌ترین ویژگی ساختارهای فلزی-آلی در عدم وجود فضای مرده که قابلیت دسترسی به آن وجود ندارد، می‌باشد. در چارچوب‌های فلزی-آلی با ساختاری منظم، سایت‌های فعال بخوبی جدا از یکدیگر قرار گرفته و از طرف دیگر مساحت سطح بسیار بالای این ساختارها امکان داشتن دانسیته بالای سایت‌های فعال به ازاء واحد حجم کاتالیست را بخوبی فراهم می‌نماید. در مقاله مروری حاضر به بررسی یکی از مهمترین و کاربردی‌ترین ویژگی چارچوب‌های فلزی-آلی که همان قابلیت اصلاح ساختار و عبارتی مهندسی ساختار این دسته از مواد برای دستیابی به خواص فیزیکی، شیمیایی و سطحی مورد نظر بویژه در کاربرد کاتالیست‌های ناهمگن پرداخته شده است. در این میان عامل‌دار کردن سطح حفرات در چارچوب‌های فلزی-آلی، سنتز ساختارهای جدید فلزی-آلی با الهام از ساختار آنزیم‌ها، سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی مزوحفره، سنتز ساختارهای متخلخل بر پایه چارچوب‌های فلزی-آلی و همچنین مهندسی معایب ساختاری در چارچوب‌های فلزی-آلی از جمله مباحث رو به رشد و پرکاربرد بویژه در حوزه کاتالیست‌های ناهمگن می‌باشد که در این مقاله مروری به تفصیل مورد بررسی قرار گرفته است.

**واژه‌های کلیدی:** ساختارهای متخلخل، چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs)، چارچوب فلزی-آلی مزوحفره، کاتالیست ناهمگن، کاتالیست زیست تقلید شده، مهندسی سطح

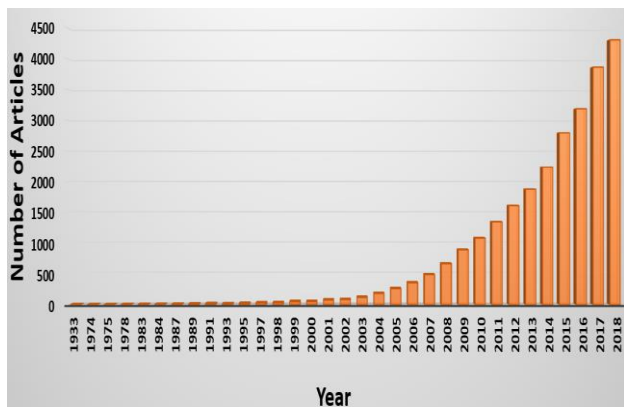
ایمیل نویسنده مسئول: [f.saboor@uma.ac.ir](mailto:f.saboor@uma.ac.ir)

### ۱-مقدمه

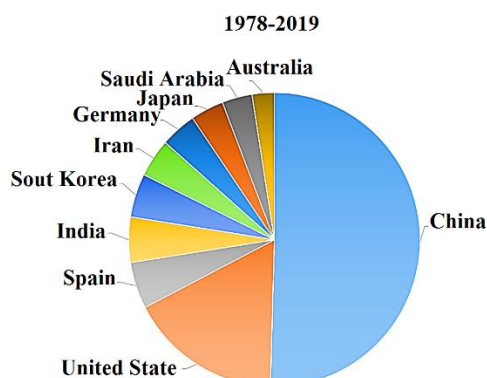
ساختارهای فلزی-آلی یا به عبارت دیگر چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) ترکیباتی بلوری با چگالی پایین و دارای دو واحد ساختاری شامل یون یا کلاستر فلزی به عنوان گره و لیگاند‌های آلی به عنوان اتصال دهنده هستند. ساختارهای فلزی-آلی بویژه نوع متخلخل آن، مانند بسیاری از جامدات متخلخل دارای ویژگی‌های منحصر بفردی نظیر مساحت سطح بالا، تنوع اندازه حفرات و ژئومتری می‌باشند. بطور مثال مساحت سطح ویژه برای چارچوب‌های فلزی-آلی تحت عنوان MOF-177 و MIL-101 بترتیب  $5900 \text{ m}^2/\text{gr}$  و  $5640 \text{ m}^2/\text{gr}$  گزارش شده است و بر همین اساس این چارچوب‌ها قابلیت بالایی در کاربردهای جذب سطحی، جداسازی، خالص سازی و کاتالیستی دارا می باشند [۱،۲]. ذخیره سازی و جداسازی گازی از جمله کاربردهایی است که چارچوب‌های فلزی-آلی در آن بطور وسیعی مورد ارزیابی قرار گرفته اند.

کاربردهایی است که چارچوب‌های فلزی-آلی در آن بطور وسیعی مورد ارزیابی قرار گرفته اند. ذخیره گازهای متان، هیدروژن و دی اکسید کربن توسط ساختارهای IRMOF یا PCN-14 از جمله این کاربرد می‌باشند. جداسازی گازهایی مخلوط‌های گازی مانند  $\text{H}_2/\text{CO}$ ،  $\text{O}_2/\text{N}_2$  یا  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  یا  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2$  نیز با استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی مورد بررسی قرار گرفته است. در کاربرد دارورسانی بویژه داروهای ضد سرطان، استفاده از ساختارهای فلزی-آلی به عنوان حامل ترکیبات دارو نیز در مطالعاتی مورد ارزیابی قرار گرفته است [۳، ۴]. سنسورها، کاربردهای مغناطیسی، انجام واکنش‌های پلیمریزاسیون و تهیه لایه‌های نازک بر پایه چارچوب‌های فلزی-آلی نیز از دیگر کاربردهای این چارچوب‌ها بشمار می‌روند [۲]. معرفی چارچوب‌های فلزی-آلی، مقایسه این ساختارها با ژئولیت‌ها، قابلیت کاتالیستی در چارچوب‌های فلزی-آلی و سنتز انواع این ساختارها به عنوان کاتالیست هتروژن، عامل‌دار کردن این ساختارها و کاربرد آن‌ها در واکنش‌های پلیمریزاسیون و همچنین الگوبرداری از ساختار آنزیم‌ها در سنتز انواع چارچوب‌های فلزی-آلی از جمله موضوعاتی است که

نمودار زیر تعداد مقالات مرتبط با چارچوب‌های فلزی-آلی را طی سال‌ها ۱۹۳۳ تا ۲۰۱۸ نشان می‌دهد که نشان دهنده روند رو به رشد در این حوزه از ساختارهای متخلخل است. همچنین با توجه به شکل ۲، ایران جزو ده کشور نخست در دنیا می‌باشد که بالاترین تعداد گزارشات در زمینه چارچوب‌های فلزی-آلی با کاربرد کاتالیستی را در بازه زمانی ۱۹۷۸ تا ۲۰۱۹ داشته‌اند.



شکل ۱. تعداد گزارشات مربوط به چارچوب‌های فلزی-آلی در بانک اطلاعاتی اسکوپوس در بازه زمانی ۱۹۳۳ تا ۲۰۱۸ (Scopus)



شکل ۲. ده کشور نخست دنیا با بیشترین تعداد گزارشات مربوط به چارچوب‌های فلزی-آلی با کاربرد کاتالیستی در بانک اطلاعاتی اسکوپوس در بازه زمانی سال‌های ۱۹۷۸ تا ۲۰۱۹ (Scopus)

### ۳- مقایسه چارچوب‌های فلزی-آلی با ژئولیت‌ها

با وجود شباهت ساختاری بین چارچوب‌های فلزی-آلی و ژئولیت‌ها، همچنین تنوع ساختاری و میزان بالای فلز ساختاری، استفاده از این گروه از ساختارهای متخلخل در کاربردهای کاتالیستی در مقایسه با ژئولیت‌ها نسبتاً محدود می‌باشد. این امر را به دو دلیل می‌تواند مرتبط دانست. نخست اینکه پایداری این ترکیبات در برابر حرارت، رطوبت و برخی ترکیبات شیمیایی به دلیل وجود اجزای آلی در ساختارشان و همچنین ضعیف بودن پیوند آلی-فلزی در مقایسه با پیوندهای کووالانی در ژئولیت‌ها، پایین‌تر از ژئولیت‌ها می‌باشد. از سوی دیگر در بسیاری از این ترکیبات دسترسی مواد واکنش دهنده برای جذب

در ادامه به تفصیل بررسی شده است. همچنین رویکردهای به-روز و در حال توسعه در زمینه چارچوب‌های فلزی-آلی شامل مهندسی حفرات، مهندسی معایب ساختاری و همچنین ساختارهای متخلخل برپایه چارچوب‌های فلزی-آلی در کاربرد کاتالیستی به تفصیل بحث و بررسی شده است.

### ۲- معرفی چارچوب‌های فلزی-آلی

ویژگی‌های خاص چارچوب‌های فلزی-آلی نظیر داشتن ساختاری منظم با تخلخل بالا، رفتار انعطاف پذیر و دینامیک در برابر ترکیبات واکنش‌دهنده و میهمان و از همه مهمتر قابلیت اصلاح سطح کانال‌ها و حفرات و ایجاد گروه‌های عاملی در ساختارشان، آن‌ها را برای کاربردهای جذب و کاتالیست ناهمگن بسیار مستعد و مناسب نموده‌است. در بسیاری از کاربردهای صنعتی وجود کاتالیست‌های گرینش پذیر به لحاظ شکل و اندازه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. این هدف غالباً با استفاده از کاتالیست‌هایی نانومتخلخل عملی می‌شود. شاخص‌ترین ویژگی چارچوب‌های فلزی-آلی که کاربرد آن‌ها را در بحث کاتالیستی حائز اهمیت نموده است، نداشتن فضای مرده که قابلیت دسترسی به آن وجود ندارد، می‌باشد. از طرف دیگر به دلیل وجود ساختاری کاملاً باز، نفوذ خودبخودی مولکول‌ها درون کانال‌ها و حفرات، تنها به میزان اندکی کمتر از نفوذ در بالک حلال می‌باشد. به بیان بهتر محدودیت انتقال جرم در این سیستم‌ها بسیار ناچیز است. همچنین در چنین ساختارهای منظمی، سایت‌های فعال بخوبی از یکدیگر مجزا شده و از طرف دیگر مساحت سطح بسیار بالای این ساختارها امکان داشتن تعداد بالای سایت‌های فعال به ازاء واحد حجم کاتالیست را فراهم می‌نماید. درنتیجه این ساختارها می‌توانند باعث افزایش واکنش‌پذیری و فعالیت کاتالیستی شوند. بخصوص وجود حفرات بزرگ درون شبکه کریستالی منظم، این امکان را فراهم می‌نماید تا بتوان از این ترکیبات برای واکنش‌های تبدیل انتخابی مولکول‌های بزرگ استفاده نمود. همچنین چارچوب‌های فلزی-آلی می‌توانند همانند کاتالیست‌های آنزیمی با جایابی واکنش دهنده‌ها در موقعیت‌های مناسب در ساختار در واکنش‌ها عمل نموده که منجر به حداقل شدن میزان کاهش انتروپی خواهد شد.

برای نخستین بار خواص کاتالیستی MOF ها به عنوان کاتالیست ناهمگن توسط فوجیتا و همکارانش در سال ۱۹۹۴ برای واکنش سیلاناسیون آلدئیدها گزارش شده است [۵]. درمقایسه با کاتالیست‌های همگن، ساختار چارچوب‌های فلزی-آلی در حین واکنش حفظ شده و همچنین کاتالیست براحتی قابل بازیابی است که این امر در صنایع شیمیایی و داروئی مزیت بالایی به لحاظ اقتصادی و زیست محیطی محسوب می‌شود [۶]. اصولاً با توجه به محدوده وسیع فلزات و همچنین تعداد نامحدود لیگاندهای آلی قابل استفاده در این چارچوب‌ها، می‌توان گستره وسیعی از ساختارها با ویژگی‌های مغناطیسی، نوری، الکتریکی و کاتالیستی متنوعی سنتز نمود.

های فعال ثانویه بجای اینکه درون کانال ها تثبیت شوند، بر روی سطح بیرونی کانال ها قرارگیرند [۶].

کاتالیست ناهمگن ایده آل، کاتالیستی است با فعالیت، گزینش پذیری بالا و بدون غیر فعال شدن در حین واکنش. واضح است که هیچیک از کاتالیست های ناهمگن کاملاً ایده آل نبوده و معمولاً پس از مدت زمانی غیر فعال می شوند. در این رابطه گزارشات متعددی در مورد قابلیت استفاده مجدد از چارچوب های فلزی-آلی به عنوان کاتالیست و غیر فعال نشدن این ساختارها طی مراحل واکنش بصورت متناوب ارائه شده است. در این رابطه برای بررسی دقیق این پارامتر ارزیابی ماکزیمم بازدهی واکنش یا همان  $TON^1$  بجای مقایسه تعداد دفعات استفاده از کاتالیست، روشی مناسب تر می باشد. برای محاسبه ماکزیمم بازدهی باید یک واکنش در حضور میزان اضافی واکنش دهنده برای مدت طولانی تا جاییکه کاتالیست مورد نظر غیر فعال شود صورت گیرد. در صورتیکه میزان  $TON$  در خاتمه واکنش پایین باشد، بنابراین لزوم بازیابی مجدد کاتالیست در کاربردهای صنعتی وجود دارد [۷]. بر همین اساس می توان آنها را به عنوان کاتالیست در فاز مایع تا دماهای کمتر از  $473^\circ C$  کلون با اطمینان مورد استفاده قرار داد. لازم به ذکر است که داده ها و نتایج آنالیز حرارتی  $TGA^2$  باید با احتیاط مورد استفاده قرار گیرند چراکه این پایداری تنها در مدت زمان کوتاه آنالیز بوده و امکان تغییر پایداری ساختارهای فلزی-آلی تحت عملیات حرارتی طولانی مدت وجود دارد.

استفاده از MOF ها در فرایندهای پالایش و پتروشیمی که غالباً در دماهای بالاتر از  $573^\circ C$  کلون انجام می شوند تنها زمانی امکان پذیر خواهد بود که بتوان ساختارهای فلزی-آلی را به گونه ای سنتز نمود که این واکنش ها را تحت شرایط دمای پایین تر در حضور آن ها بتوان انجام داد. همچنین ممکن است بتوان چارچوب های فلزی-آلی با دو نوع سایت فلزی/اسیدی تهیه نمود که در این صورت در حضور هیدروژن منجر به حفظ فعالیت کاتالیست به مدت طولانی تری می گردد. بطور مثال واکنش ایزومریزاسیون نرمال آلکان ها  $C_5$ ،  $C_6$  و یا حتی  $C_7$ ،  $C_8$  در حضور چارچوب های فلزی-آلی در صورتیکه سایت های اسیدی یا اکسیدی که قادر به پیشرفت واکنش تحت شرایط دمایی پایین باشند در ساختار کاتالیست ایجاد شود. بنابراین این ساختارها را می توان به عنوان کاتالیست برای سنتز مواد شیمیایی و واسطه های دارویی که در دماهای پایین صورت می گیرد، مورد استفاده قرار داد. همچنین چارچوب های فلزی-آلی می توانند مکمل کاتالیست های زئولیتی و مزوحفره ها باشند. از جمله واکنش هایی که در آن سایت فلزی در چارچوب فلزی-آلی نظیر  $Cd(II)$ ،  $Mn^{2+}$ ،  $Nd(III)$  به عنوان سایت کاتالیستی اسید/باز لوئیس عمل می نماید می توان به واکنش سیانوسیلانسیون آلدئید ها، بنزآلدئید ها اشاره نمود (شکل ۳) [۸،۹]. واکنش ترنس استریفیکاسیون، واکنش های کندانس کلازیوس-اشمیت (شکل ۴)

شیمیایی بر روی سایت های فعال فلزی و انجام واکنش به دلیل وجود اتصال دهنده های آلی عملاً محدود می باشد. با این وجود، سنتز چارچوب های فلزی-آلی را می توان در شرایط بسیار ملایم تر نسبت به زئولیت ها انجام داد و همچنین با انتخاب مناسب ترکیبات آلی به عنوان اتصال دهنده می توان خواص فیزیکی و شیمیایی کنترل شده به لحاظ شکل و اندازه حفرات و خواص الکترونیکی ایجاد نمود. بعلاوه می توان در چارچوب های فلزی-آلی تخلخل بسیار بالایی در مقیاس نانومتری ایجاد نمود، درحالیکه دستیابی به اندازه حفرات یک نانومتری در زئولیت ها بسیار دشوار می باشد به گونه ای که تنها مولکول های آلی کوچک امکان مشارکت در واکنش را داشته باشند. همچنین تعداد ساختارهای زئولیتی به دلیل ثابت بودن واحدهای ساختاری چارچوبی  $SiO_4$  و  $AlO_4$  در مقایسه با MOF ها بسیار محدود می باشد.

محققان در سال های اخیر به دنبال روش ها و تکنیک های جدیدی هستند تا نقاط ضعف چارچوب های فلزی-آلی در مقایسه با زئولیت ها را در کاربرد کاتالیستی مرتفع نمایند. از آن جمله می توان به اصلاح ساختارهای فلزی-آلی با روش های عامل دار نمودن سطح کانال ها و حفرات توسط گروه های عاملی فعال به لحاظ جذب یا فعالیت کاتالیستی اشاره نمود. به اینصورت چارچوب های فلزی-آلی می توانند به عنوان کاتالیست در واکنش هایی بکار روند که حتی انجام آن ها در حضور زئولیت ها به عنوان کاتالیست امکان پذیر نمی باشد [۶].

#### ۴- قابلیت کاتالیستی در چارچوب های فلزی-آلی

با توجه به اینکه در چارچوب های فلزی-آلی هم یون های فلزی و هم لیگاندهای آلی می توانند به عنوان مراکز فعال کاتالیستی عمل نمایند، سه راهکار اساسی برای ایجاد سایت های فعال کاتالیستی در این ساختارها قابل ارائه می باشد:

(۱) سایت های فلزی که به لحاظ کوئوردیناسیونی اشباع نباشند می توانند به عنوان سایت فعال کاتالیستی عمل نمایند. در این چارچوب های غالباً سایت های فلزی با مولکول های آب یا حلال اشباع می باشند که براحتی با حذف حلال در عین حفظ ساختار می توان سایت های فعال کاتالیستی فلزی ایجاد نمود.

(۲) ایجاد گروه های عاملی آلی مانند گروه های الکلی، آمیدی، آمینی و کربوکسیلیک یا پیریدین در ساختار لیگاندهای آلی می تواند به عنوان سایت های فعال کاتالیستی بصورت اسید/باز لوئیس عمل نماید.

(۳) تثبیت سایت ها و گونه های فعال کاتالیستی بر روی سایت های فلزی یا لیگاندهای آلی در چارچوب های فلزی-آلی به روش های ثانویه (PSM) مانند گروه های فعال آزاد در ساختار MOF به عنوان لیگاندهای سطحی یا تثبیت فلزات واسطه با فعالیت کاتالیستی از طریق برهمکنش های کوئوردیناسیونی. این راهکار در مقایسه با دو راهکار قبلی بسیار پرکاربرد است. با این وجود احتمال کاهش مساحت سطح به دلیل پرشدن کانال ها با گروه های عاملی و فلزات واسطه وجود دارد. همچنین در این روش به دلیل اندازه حفرات و کانال ها، احتمال دارد گروه-

پذیری ترکیبات در حلال و pH محلول می‌باشند. با این وجود تجربه و نیاز به آزمایش‌های سعی و خطا برای یافتن روش بهینه سنتز ضروری می‌باشد [۳]. اتم‌های فلزی نظیر فلزات قلیایی، قلیایی خاکی، فلزات واسطه و ... غالباً بصورت ترکیبات اکسیدی در سنتز این ترکیبات مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷]. لازم به ذکر است که ترکیبات فلزی-آلی با توجه به تداخل بسیار بالایشان، در حدود ۵۰ تا ۱۵۰ درصد وزنی از حلال را همراه خود دارد. این میزان در حدود ۱۰ مرتبه بیشتر از آنچه در زئولیت‌ها و اکسیدهای فلزی گزارش شده است، می‌باشد. بنابراین لازم است تا قبل از عملیات فعال سازی در دمای بالا، مقدار زیاد حلال تحت شرایط دمایی و فشاری مناسب از ترکیب جامد جدا شود [۱۵].

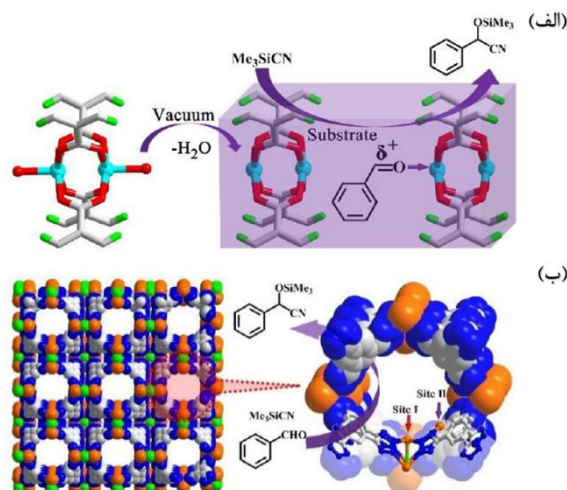
در صورتیکه هدف اصلی در سنتز چارچوب فلزی-آلی افزایش بازده تولید در مقایسه با کیفیت کریستالی باشد، می‌توان مدت زمان سنتز را کاهش داد و در مقابل غلظت محلول و همزدن سیستم را افزایش داد [۱۴]. در مقابل با بکارگیری روش‌هایی مانند آسیاب مکانیکی و سنتز به کمک امواج مایکرو یا فراصوت، می‌توان با کاهش قابل ملاحظه زمان سنتز میزان تولید را افزایش داد.

#### ۴-۲- انواع چارچوب‌های فلزی-آلی مورد استفاده به عنوان کاتالیست

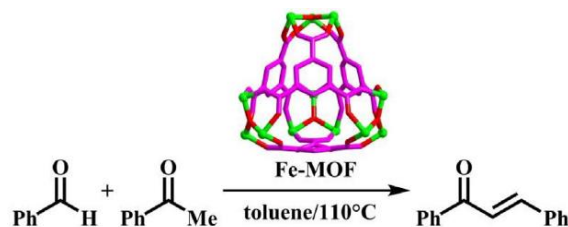
سه بخش متفاوت در چارچوب‌های فلزی-آلی شامل بخش فلزی، لیگاند آلی و سیستم حفرات وجود دارد و بر همین اساس می‌توان سه گروه متفاوت کاتالیستی برای MOF ها در نظر گرفت.

کاتالیست‌های فلزی-آلی با سایت‌های فلزی فعال: فعالیت کاتالیستی این گروه همانطور که از نامشان مشخص است، مربوط به ترکیبات فلزی آن‌ها می‌باشد که بصورت فلز مجزا، بصورت کلاستر فلزی (دایمر، تریمر و...)، بصورت زنجیره-های فلزی یا صفحاتی که توسط اتصال‌دهنده آلی بهم متصل شده‌اند. در برخی از چارچوب‌های فلزی-آلی تنها یک نوع گره فلزی وجود دارد که هم به عنوان فلز ساختاری و هم سایت فعال کاتالیستی عمل می‌نماید و برخی دیگر دو نوع گره فلزی مختلف وجود دارد. گزارش‌هایی در رابطه با استفاده از این نوع کاتالیست‌ها برای واکنش‌های هیدروژناسیون، اکسیداسیون واکنش‌دهنده‌های آلی (شکل ۵)، اکسیداسیون مونوکسید کربن، فوتوکاتالیست‌ها و هیدرودی سولفوراسیون در مقالات ارائه شده است [۷].

با استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی مانند Ba-MOF، Fe-MOF و Mg-MOF [۱۰]، واکنش‌های اکسیداسیون [۱۱]. همچنین تبدیل دی اکسید کربن [۱۳، ۱۲] از جمله دیگر واکنش‌هایی هستند که توسط سایت‌های فعال فلزی در چارچوب‌های فلزی-آلی صورت می‌گیرد.



شکل ۳. (الف) آبدایی و جذب آلدئید به گروه‌های دایمری مس در MOF جهت واکنش سیانوسیلانسیون؛ (ب) سایت‌های  $Mn^{2+}$  در ساختار MOF برای سیانوسیلانسیون آلدئید ها و کتون‌ها [۶، ۸]



شکل ۴. واکنش کندانس کلازیوس-اشمیت بین بنزآلدئید و استوفنون در حضور Fe(BTC) به عنوان کاتالیست هتروژن [۶، ۴۷]

۴-۱- سنتز انواع چارچوب‌های فلزی-آلی در کاربرد کاتالیستی سنتز MOF ها غالباً در فاز مایع بوسیله حلال خالص یا مخلوطی از حلال‌ها برای تنظیم قطبیت محلول، در محدوده دمایی محیط تا کمتر از ۳۰۰ درجه سانتیگراد و مدت زمان چندین ساعت تا چندین روز انجام می‌شود [۱۴، ۷]. چارچوب‌های فلزی-آلی معمولاً از ترکیب لیگاند آلی و نمک فلزی از طریق واکنش هیدرو/سولوترمال تهیه می‌شوند. مشخصات یون فلزی و لیگاند مورد استفاده شامل زاویه پیوندی، طول لیگاند، کارایی نقش مهمی در ویژگی‌ها و نوع شبکه نهایی ایفا می‌کنند. در این روش واکنش دهنده‌ها درون حلال‌های قطبی در حال جوش مانند آب، الکل، دی‌اکسیل فرامیدها، دی‌متیل سولفواکساید یا استونیتریل با یکدیگر مخلوط می‌شوند. مهمترین پارامترهای سنتز سولوترمال شامل دما، غلظت، انحلال

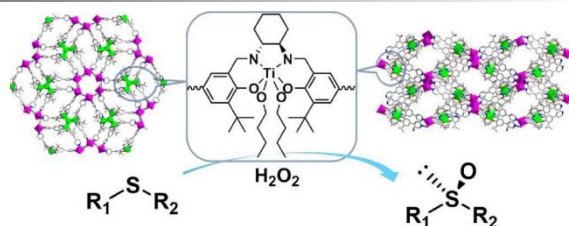
تريمر حلقوی (بنزن‌ها) و کنترل آرایش فضائی محصول نهایی (سیس یا ترانس) می‌باشد. بر همین اساس کارایی چارچوب‌های فلزی-آلی برای انجام چنین واکنش‌هایی می‌تواند مورد ارزیابی قرار گیرد [۱۶، ۱۷].

## ۶- چارچوب‌های فلزی-آلی و آنزیم‌ها

ویژگی اصلی آنزیم‌ها وجود کلاسترهای چند هسته‌ای می‌باشد که بصورت کاملاً مجزا در محیطی شیمیایی و انعطاف پذیر قرار گرفته‌اند. با وجود ویژگی‌های منحصر بفرد آنزیم‌ها به عنوان کاتالیست‌های زیستی، کاربرد عملی آن‌ها به دلایل مختلفی از جمله، قیمت بالا، شرایط کاتالیستی محدود و ساختار شکننده آن‌ها در محیط‌های واکنشی محدود می‌باشد. بر این اساس برخی از چارچوب‌های فلزی-آلی می‌توانند با الهام از ساختار آنزیم‌ها به عنوان پلی میان زئولیت‌ها و آنزیم‌ها عمل نمایند. چنین چارچوب‌های فلزی-آلی می‌بایست اولاً دارای سایت‌های چند هسته‌ای کاملاً مجزا باشند. همچنین باید برهمکنش انعطاف پذیری در برابر ترکیبات میهمان از خود نشان داده و مضاف بر این حفرا تی آبرگیر داشته باشند [۱۸، ۱۹].

۱) مشارکت همزمان دو یون فلزی به عنوان کاتالیزور ویژگی عادی برای سیستم‌های آنزیمی محسوب می‌شود. این ویژگی واکنش‌پذیری و کنترل واکنش را بسیار افزایش داده و به همین دلیل آنزیم‌ها کاتالیست‌های فعالی می‌باشند. کلاسترهای چند هسته‌ای را می‌توان در پلیمرهای کوئوردینه صفر بعدی نظیر MOP-1، HKUST-1، MIL-88 و IRMOF-51 مشاهده نمود. بر این اساس چارچوب‌های فلزی-آلی صفر بعدی می‌توانند مراکز کاتالیستی زیست تقلید شده<sup>۱</sup> باشند.

۲) در سیستم‌های آنزیمی پدیده‌ای تحت عنوان شناسایی مولکولی<sup>۲</sup> وجود دارد. بدین معنی که پروتئین‌ها در سیستم‌های بیولوژیک نسبت به ترکیبات خاصی تمایل بالایی نشان می‌دهند. بر همین اساس قرار دادن ترکیبات کایرال درون میکرو حفرات یک ساختار جامد می‌تواند گزینش پذیری آن را در مقایسه با سیستم‌های هموزن افزایش داده و یا گزینش پذیری برای ترکیبات انانتیومر در ساختار ایجاد نماید. بنظر می‌رسد که پدیده شناسایی مولکولی در مورد زئولیت‌ها با توجه به ساختار مقاومشان مشاهده نشود. در مقابل چارچوب‌های فلزی-آلی با ساختاری انعطاف پذیر می‌توانند بسیار نزدیک به آنزیم‌ها عمل نمایند. ساختارهای هیبریدی فلزی-آلی بسیاری وجود دارند که بخش آلی این ساختارها در برابر محرک‌های نوری و حرارتی قابلیت چرخش از خود نشان می‌دهند. چنین ویژگی در ساختارهای IRMOF و MIL-53 مشاهده شده است. علاوه بر این برخی ساختارهای هیبریدی وجود دارند که در برابر جذب و واجذب ترکیبات میهمان دچار تغییر فاز ساختاری می‌شوند. در



شکل ۵. اکسیداسیون کاتالیستی سولفیدها به سولفوکسیدها در حضور MOF اصلاح شده با لیگاند های  $\text{Ti(salen)}$  [۴۸، ۴۹]

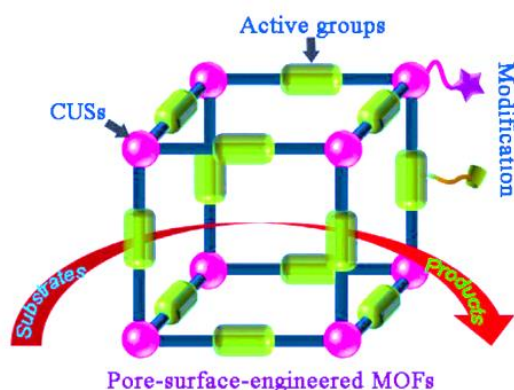
کاتالیست‌های فلزی-آلی با گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر: در برخی از چارچوب‌های فلزی-آلی فعالیت کاتالیستی مربوط به گروه‌های عاملی ترکیبات آلی می‌باشد. چنین چارچوب‌های فلزی-آلی در لیگاند آلی خود گروه‌های عاملی دارند که قابلیت کاتالیستی در واکنش‌های خاصی را دارا می‌باشند. لیگاند هایی که برای سنتز چنین ساختارهایی استفاده می‌شوند بایستی دو نوع گروه عاملی داشته باشند. گروهی برای اتصال کوئوردیناسیونی با یون فلزی ساختار و گروهی که به لحاظ کاتالیستی فعال باشد.

کاتالیست‌های فلزی-آلی به عنوان ماتریس میزبان یا نانوراکتور: در این دسته از چارچوب‌های فلزی-آلی، فضای حفرات در چارچوب فلزی-آلی به عنوان فضایی فیزیکی که واکنش در آن صورت می‌گیرد (نانو راکتور) یا فضایی برای قرار گرفتن سایت‌های فعال کاتالیستی (ماتریس میزبان) عمل می‌نماید. از این روش می‌توان کاتالیست‌هایی بصورت نانو ذرات فلزی یا اکسید فلزی بر پایه چارچوب‌های فلزی-آلی تهیه نمود.

## ۵- چارچوب‌های فلزی-آلی عاملدار شده در واکنش‌های پلیمریزاسیون

همانطور که اشاره گردید، فضای حفرات در چارچوب‌های فلزی-آلی با توجه به ویژگی‌های سطحی و گروه‌های عاملی می‌توانند به عنوان نانو راکتور عمل نمایند و در سنتز ترکیبات آلی و پلیمرها مورد استفاده قرار گیرند. انجام واکنش درون فضای حفرات چارچوب‌های فلزی-آلی علاوه بر افزایش سرعت واکنش باعث کنترل، تنظیم و هدایت واکنش در جهت مورد نظر می‌گردد (با توجه به ابعاد حفرات، ممانعت‌های فضایی و گروه‌های عاملی موجود) و از همه مهمتر می‌تواند بطور گزینش پذیر واکنش را هدایت نماید. شایان ذکر است که تمام ویژگی‌های ذکر شده مشابه واکنش‌های آنزیمی در سیستم‌های بیولوژیک می‌باشد. از جمله ترکیبات پلیمری پرکاربرد، پلیمرهای مشتقات استیلین است. خواص نوری و الکترونیکی ویژه این پلیمرها کاربرد آن‌ها را در سنسورها و کامپوزیت‌ها حائز اهمیت نموده است. پلیمریزاسیون کنترل شده مشتقات استیلین توسط چندین نوع کاتالیست شامل کمپلکس‌های فلزی، آنیون‌ها، کاتیون‌ها و رادیکال‌ها بررسی شده است. هدف اصلی در تمام این کاتالیست‌ها افزایش واکنش‌پذیری، کاهش تشکیل محصولات

منحصربفرد کاتالیستی می‌باشد. مهندسی حفرات برای ایجاد سایت‌های فعال کاتالیستی می‌تواند از طریق عامل‌دار کردن یون/کلاسترهای فلزی و لیگاندهای آلی صورت گیرد. عامل‌دار کردن سطح در چارچوب‌های فلزی-آلی به روش‌های مختلفی چون ایجاد سایت‌های فلزی غیر اشباع کوئوردینه، تبدیل سایت‌های فلزی، جایگزینی لیگاند و غیره قابل انجام می‌باشد (شکل ۳). این روش‌ها می‌توانند همزمان با سنتز چارچوب آلی-فلزی و یا پس از تشکیل ساختار آن و به روش‌های ثانویه (PSM) صورت گیرد. کپسوله نمودن ترکیبات فعال کاتالیستی مانند انواع نانوذرات، مولکول‌های کوچک آلی، آنزیم‌ها یا کمپلکس‌ها در حفرات چارچوب‌های فلزی-آلی نیز منجر به ایجاد تنوع وسیعی از کاتالیست‌ها برپایه چارچوب‌های فلزی-آلی می‌شود [۲۲].



شکل ۶. طرحی از روش‌های مختلف مهندسی سطح حفرات در چارچوب‌های فلزی-آلی [۲۲]. حق چاپ از الزویر<sup>۱</sup>

از دو طریق می‌توان سطح کانال‌های MOF را عامل‌دار نمود؛ روش اول شامل ایجاد سایت‌های فلزی غیر اشباع یا سایت‌های فلزی باز درون شبکه می‌شود که به روش OMS موسوم است. روش دوم شامل ایجاد سایت‌های آلی فعال به لحاظ کاتالیستی می‌باشد که تحت عنوان روش FOS شناخته شده است. ترکیبات تهیه شده به روش OMS هم به عنوان کاتالیست‌های اسیدی لوئیس و هم به عنوان جاذب‌های قوی مورد توجه محققان قرار گرفته اند. با این وجود ساختارهای فلزی-آلی تهیه شده به روش‌های FOS علیرغم اهمیت‌شان، کمتر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این روش غالباً برای سنتز کاتالیست‌های بازی مورد استفاده قرار گرفته است. توجه کمتر محققان را می‌توان به دلیل دشواری ایجاد سایت‌های آلی آزاد درون حفرات MOF دانست، چراکه گروه‌های آلی بطور خودبخود تمایل به اتصال و کوئوردینه شدن با یون‌های فلزی را دارند. همان‌طورکه اشاره شد، عمده مزیت روش FOS سنتز کاتالیست‌های بازی به روشی ساده می‌باشد. استفاده از کاتالیست‌های بازی ناهمگن در

این میان ساختار فلزی-آلی MIL-53 از بهترین نمونه‌هایی است که بسته به قطبیت ترکیب میهمان ساختارش منقبض یا منبسط می‌شود. همچنین در چارچوب فلزی-آلی CPL-2 با تغییر شکل ترکیبات بنزنی میهمان، شاهد تغییر کوئوردیناسیون مس از حالت هرم مربع القاعده به صفحات مربعی می‌باشیم.

۳) آنزیم‌ها قادرند ترکیبات واکنش دهنده را بر اساس قطبیتشان شناسایی نموده و بطور همزمان بین دو ترکیب با قطبیت کاملاً متفاوت واکنشی دو-مولکولی انجام دهند. همچنین لازم به ذکر است که آنزیم‌ها بواسطه کنترل جذب آب، در محیط‌های آبی عمل می‌نمایند. بطور مشابه و با استفاده از مدل آنزیمی، می‌توان بازده کاتالیست را از طریق تنظیم آبدوستی/آبگریزی جامدات متخلخل کنترل نمود و افزایش داد. در این میان، HKUST-1 بشدت آبدوست، MIL-101 و MIL-100(Fe) نسبتاً آبدوست و در مقابل ZIF-8 بشدت آبگریز می‌باشند. همچنین چارچوب‌های فلزی-آلی که سایت فلزی غیر اشباع دارند مانند CPO-27 و HKUST-1 می‌توانند آبدوست باشند. از سوی دیگر ساختارهایی که گروه هیدروکسیل دارند مانند MIL-53 قادر به جذب آب و تشکیل پیوند هیدروژنی هستند. برخلاف ژئولیت‌ها، در چارچوب‌های فلزی-آلی امکان وجود حفرات با قطبیت کاملاً متفاوت در یک ساختار وجود دارد. بطور مثال چارچوب فلزی-آلی Cu/Pd(pymo) معادل ۲-هیدروکسی پیریمیدین (است) دو کانال هگزاگونال، یکی آبدوست به قطر ۴/۸ آنگسترم و دیگری آبگریز به قطر ۸/۸ آنگسترم دارد. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که ماهیت چارچوب‌های فلزی-آلی و امکان اصلاح ویژگی‌های ساختاری به روش‌های مختلف، این ترکیبات را بسیار مشابه آنزیم‌ها نموده و می‌توان با الهام از سیستم‌های زیستی، کاتالیست‌هایی با فعالیت و واکنش‌پذیری بسیار مناسب تهیه نمود. بمنظور سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی با الهام از آنزیم‌ها به چند روش می‌توان عمل نمود؛ ایجاد سایت فلزی فعال کاتالیستی با استفاده از کلاسترهای فلزی مشابه با ساختار آنزیم‌ها، جایگزینی گونه‌های زیستی در لیگاندهای آلی در چارچوب‌های فلزی-آلی به عنوان سایت فعال کاتالیستی و کپسوله کردن مولکول‌های زیستی درون حفرات چارچوب‌های فلزی-آلی [۱۹].

#### ۷- مهندسی سطح حفرات در چارچوب‌های فلزی-آلی

در کاربردهای کاتالیستی، چارچوب‌های فلزی-آلی بطور همزمان ویژگی‌های منحصربفرد کاتالیست‌های ناهمگن و همگن شامل قابلیت بازیابی، بازده و گزینش‌پذیری بالا و سایت‌های فعال مجزا و مشخص را دارند. برخی چارچوب‌های فلزی-آلی بصورت ذاتی قابلیت کاتالیستی در برخی واکنش‌ها را دارند. با این وجود تعداد این دسته از چارچوب‌های فلزی-آلی محدود است [۲۰، ۲۱]. مهندسی حفرات در چارچوب‌های فلزی-آلی با افزودن سایت‌های فعال به ساختار از جمله روش‌های ایجاد تنوع وسیعی از چارچوب‌های فلزی-آلی با ویژگی‌های

<sup>1</sup> Copy right from Elsevier

جمله معایب کاتالیست تهیه شده به این روش احتمال نفوذ و خروج سایت‌های فعال از ساختار و بحث پایداری ساختار است. روشی دیگر استفاده از ترکیبات آمین به عنوان لیگاند آلی حین فرایند سنتز ساختار فلزی-آلی می‌باشد.

## ۷-۲- عامل‌دارکردن چارچوب‌های فلزی-آلی به روش‌های ثانویه

### پس از سنتز

از آنجاکه چارچوب‌های فلزی-آلی به قدر کافی مقاوم و متخلخل می‌باشند که در اثر اصلاحات شیمیایی ثانویه ساختار کریستالی و سیستم حفرات آن‌ها از بین نمی‌رود، بنابراین به این روش می‌توان واکنش‌های شیمیایی و ترکیبات متعددی برای اصلاح ساختار آن‌ها مورد استفاده قرار داد. از جمله مزایای این روش می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- می‌توان گروه‌های عاملی مختلفی را وارد شبکه و چارچوب فلزی-آلی نمود.

- امکان کنترل نوع و میزان گروه‌های عاملی در این روش فراهم بوده و بر همین اساس می‌توان واحدهای چند عاملی را درون یک نوع ساختار ایجاد نمود.

- می‌توان یک ساختار معین را با گروه‌های متفاوتی عامل‌دار نمود بطوریکه تمام نمونه‌های اصلاح شده به لحاظ توپولوژی کاملاً مشابه ولی از نظر گروه‌های عاملی و خواص متفاوت می‌باشند.

- خالص سازی و مجزا نمودن محصول اصلاح شده در این روش براحتی قالب انجام است چراکه فرایند اصلاح بطور مستقیم با نمونه کریستالی جامد انجام می‌گیرد.

اساساً از این نوع روش برای اصلاح و بهبود ویژگی‌های ترکیبات جامدی مانند نانو لوله‌های کربنی، سیلیکات‌های متخلخل، ژئولیت‌ها و همچنین پروتئین‌ها استفاده می‌شود [۲۳]. اصلاح ساختار در این روش عمدتاً به دو شکل صورت می‌گیرد:

- (۱) از طریق ایجاد پیوند کووالانی با لیگاندهای آلی موجود در ساختار اولیه
- (۲) از طریق اتصال کوئوردیناسیونی با سایت غیر اشباع فلزی در ساختار.

## ۸- مهندسی معایب ساختاری در چارچوب‌های فلزی-آلی در کاربرد کاتالیستی

دسته بندی ابعادی معایب و نواقص ساختاری در چارچوب‌های فلزی-آلی شامل موارد زیر می‌باشد:

- (۱) نقص‌های موضعی با معایب نقطه‌ای جاهای خالی لیگاند-های اتصال دهنده یا گره‌های فلزی
- (۲) نقص‌های خطی مانند جابجایی‌ها در ساختار
- (۳) نقص‌های سطحی مانند نقص در مرز دانه‌ها و
- (۴) نقص‌های حجمی در مقیاس میکرو و مزو مانند نقص در حفرات.

بطور کلی معایب و نقص‌های ساختاری ازجمله پارامترهای مهم در تنظیم خواص چارچوب‌های فلزی-آلی بشمار می‌روند. بخصوص نقص‌های موضعی شامل جای خالی لیگاندهای اتصال

مقابل محلول‌های بازی قوی علاوه بر افزایش بازده کلی فرایند، کاهش محصول جانبی، افزایش TON، باعث ساده شدن فرایندها نیز می‌شوند. در مقایسه با کاربردهای وسیع کاتالیست‌های اسیدی، توجه کمی به کاتالیست‌های بازی شده است. بطور معمول بازهای آلی که بر روی ساپورت‌های مختلف تثبیت شده‌اند به عنوان کاتالیزور بازی جامد مورد استفاده قرار گرفته است. اما توسعه این کاتالیست‌ها به دلیل نفوذ و خروج ترکیبات فعال از درون ساپورت محدود می‌باشد. بازهای جامد دیگر نظیر هیدروکسیدهای دو لایه و یا ژئولیت‌های تبادل یونی نیز سرعت غیرفعال شده و یا فعالیت اولیه آن‌ها بسیار پایین می‌باشد. در این میان چارچوب‌های فلزی-آلی قابلیت بالایی برای ایجاد سایت‌های بازی از طریق گروه‌های آلی موجود در ساختارشان را دارند. بطور کلی دو راهکار کلی برای سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی در مقالات مورد استفاده قرار گرفته است. راهکار نخست ایجاد گروه‌های عاملی حین فرایند سنتز MOF می‌باشد که به روش‌های مستقیم حین سنتز<sup>۱</sup> موسومند. راهکار دوم اصلاح ثانویه ترکیب MOF پس از سنتز ساختار پایه به منظور قرارگیری گروه‌های عاملی خاص درون شبکه است که تحت عنوان روش ثانویه پس از سنتز<sup>۲</sup> نامیده می‌شوند.

## ۷-۱- عامل‌دارکردن چارچوب‌های فلزی-آلی به روش‌های

### مستقیم حین سنتز

با مروری بر مقالات مشاهده می‌شود که استفاده از گروه‌های پیریدیل، آمین و آمید از جمله روش‌های ایجاد سایت‌های آلی فعال در چارچوب‌های فلزی-آلی می‌باشد. گروه‌های آمید از دیگر ترکیباتی هستند که برای سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی عامل‌دار به روش FOS مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. گروه آمید دارای دو نوع سایت با قابلیت پیوند هیدروژنی می‌باشد. سایت‌های NH- به عنوان الکترون گیرنده و سایت‌های C=O- به عنوان الکترون دهنده. این ویژگی گروه آمید باعث تشکیل پیوند هیدروژنی بین آمیدها شده و مانع از دسترسی مولکول‌های واکنش‌دهنده به این سایت‌ها می‌شود. بر این اساس تلاش می‌شود تا ساختاری حاوی گروه‌های آمیدی که نتوانند با یکدیگر پیوند هیدروژنی دهند، سنتز شود چراکه در اینصورت این سایت‌ها می‌توانند بطور انتخاب پذیری نقش کاتالیزور بازی را ایفا نمایند.

با توجه به مطالب فوق اگرچه گروه‌های عاملی پیریدیل و آمیدها قابلیت ایجاد سایت‌های بازی درون چارچوب فلزی-آلی را بخوبی نشان داده‌اند، با این وجود قدرت بازی ضعیف این گروه‌ها و ترکیبات باعث کاهش واکنش پذیری این ترکیبات می‌شود. در برخی گزارش‌ها سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی بر پایه استفاده از گروه‌های آمین به منظور تهیه کاتالیست‌های بازی ارائه و مورد ارزیابی قرار گرفته است. راهکاری که در سال‌های اخیر برای ایجاد کاتالیست بازی معرفی شده است پیوند گروه-های آمین با سایت فلزی غیر اشباع در ساختار MOF است. از

<sup>۱</sup> As-Synthesis

<sup>۲</sup> Post-Synthesis

کریستالی MIL-100(Fe) در محلول‌های اسیدی قوی نظیر TFA و  $\text{HClO}_4$  از جمله این روش‌ها می‌باشد [۳۰] که افزایش میزان سایت‌های اسیدی برونشست و لوئیس به روش جذب شیمیایی مونوکسید کربن موید این مطلب بوده است.

## ۹. ساختارهای متخلخل بر پایه چارچوب‌های فلز-آلی در کاربرد کاتالیستی

### ۹-۱- سنتز چارچوب‌های فلز-آلی مزوحفره

مطالعات و تحقیقات صورت گرفته تا کنون نشان داده است که چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان کاتالیست‌های ناهمگن در بسیاری از واکنش‌های آلی مانند اکسیداسیون/احیا، اسید-باز، هیدرولیز، هیدروژناسیون، استریفیکاسیون و ... فعالیت بالا و مناسبی دارند [۳۱-۳۵]. فعالیت کاتالیستی در حضور این گونه از کاتالیست‌های ناهمگن غالباً وابسته به اندازه و شکل حفرات و محیط شیمیایی حفرات و کانال‌ها در ساختارشان می‌باشد. در چارچوب‌های آلی فلزی با ساختار مزوحفره، با اندازه حفرات بین ۵۰۰-۲۰۰ آنگسترم، مقاومت‌های انتقال جرم به دلیل حضور حفرات با اندازه بزرگ از بین رفته و قابلیت میزبانی مولکول‌ها و ترکیبات بزرگ فراهم می‌شود. با این وجود غالباً چارچوب‌های فلز-آلی با ساختار مزوحفره از پایداری ساختاری کافی برخوردار نبوده و بواسطه حذف حلال، تخریب ساختار مزوحفره اتفاق می‌افتد. بطور کلی سنتز چارچوب فلز-آلی با ساختار مزوحفره با پایداری مناسب مورد بحث و بررسی محققان می‌باشد، بطوریکه غالب چارچوب‌های فلز-آلی تهیه شده تا کنون میکروحفره با اندازه حفرات کمتر از ۲۰۰ آنگسترم بوده و سهم چارچوب‌های فلز-آلی با ساختار مروحفره بسیار پایین می‌باشد. تکنیک‌های مختلفی برای سنتز چارچوب‌های فلز-آلی مزوحفره تا کنون ارائه شده است. بطور کلی در برخی مطالعات ساختارهای مزوحفره با لیگاند‌های متداول و سنتی در حوزه MOF ها که در دسترس و ارزان می‌باشند تهیه شده است. همچنین مهندسی گره‌های فلزی یا لیگاند‌های آلی نیز راهکار دیگری برای سنتز چارچوب‌های مزوحفره می‌باشد. در برخی تحقیقات از مواد فعال سطحی به عنوان قالب یا از مهندسی معایب ساختاری برای تهیه چنین ساختارهایی استفاده شده است [۳۶].

### ۹-۲- سنتز مواد متخلخل برپایه چارچوب‌های فلز-آلی

از جمله روش‌های سنتز ترکیبات متخلخل برپایه MOF ها، مانند ترکیبات کربنی، ترکیبات فلزی (سولفیدی، اکسیدی، کربیدی یا سولفات) و ترکیبات هیبرید، استفاده از فرایند پیرولیز تحت اتمسفر مشخص نظیر هوا، آرگون، نیتروژن و غیره می‌باشد (شکل ۷). همچنین استفاده از فرایند نفوذ حلال<sup>۳</sup> و به دنبال آن عملیات حرارتی نیز روشی دیگر برای سنتز ترکیبات متخلخل برپایه MOF ها است [۳۷، ۳۸]. ویژگی‌های ترکیبات متخلخل

دهنده یا گره‌های فلزی یا نقص‌های ناشی از اصلاح لیگاند‌های اتصال دهنده یا گره‌های فلزی بسیار مورد ارزیابی قرار گرفته است، چراکه می‌تواند خواص الکترونی، مغناطیسی و اپتیکی و همچنین مسیرهای انتقال جرم را تحت تاثیر قرار داده و منجر به بهینه سازی عملکرد چارچوب‌های فلز-آلی در کاربرد باتری‌ها شود [۲۴-۲۶]. استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی با معایب ساختاری در کاربرد کاتالیست ناهمگن سرعت در حال توسعه می‌باشد و از جمله زمینه های پرکاربرد و موفق برای چارچوب‌های فلز-آلی بنظر می‌رسد. اگرچه چارچوب‌های فلز-آلی که بصورت ذاتی در سطوح خارجی ساختارشان دارای معایب و نقص می‌باشند را می‌توان به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار داد، با این وجود معایب ساختاری ذاتی قابل کنترل نبوده و همچنین حین واکنش به راحتی مسدود می‌شوند و عملکرد کاتالیستی از بین می‌رود [۲۷]، بر همین اساس ایجاد معایب ساختاری بصورت هدفمند و مشخص در ساختار چارچوب‌های فلز-آلی در کاربرد کاتالیست‌های ناهمگن توسعه یافته است. ایجاد نقص در لیگاند‌های اتصال دهنده با ایجاد سایت‌های اسیدی برونشست یا لوئیس و ایجاد نقص در گره‌های فلزی نیز با کاهش محدودیت نفوذ محصولات واکنش، باعث بهبود عملکرد کاتالیستی این دسته از کاتالیست‌های ناهمگن می‌شود.

از جمله پرکاربردترین روش‌ها برای سنتز چارچوب‌های فلز-آلی با معایب ساختاری، اضافه نمودن ترکیباتی مانند مونوکربوکسیلیک اسیدها (فرمیک اسید، استیک اسید و مشتقات آن ها) تحت عنوان مدولاتور<sup>۱</sup> حین سنتز چارچوب‌های فلز-آلی می‌باشد [۲۸]. روش دیگر استفاده از مخلوط لیگاند‌های اتصال دهنده برای سنتز می باشد که توسط فیشر و وانگ برای ایجاد نقص در ساختار HKUST-1 گزارش شده است [۲۹]. همچنین نوع روش سنتز می‌تواند بر ایجاد نقص در ساختار چارچوب های فلز-آلی تاثیرگذار باشد. بطور مثال بر اساس گزارش ورپورت و همکارانش [۲۲]، تعداد نقص‌های ساختاری در MOF ها را می توان با کنترل سرعت رشد کریستالی حین سنتز، کنترل نمود. در این گزارش، چارچوب‌های ZIF-8 به روش‌های مختلف شامل سولوترمال، خشک کردن پاششی، تحت امواج میکرو و در دمای اتاق سنتز شده و نتایج نشان داده است که نقص‌های ساختاری ایجاد شده در چارچوب فلز-آلی بترتیب در روش خشک کردن پاششی بیشتر از روش مایکروویو و بیشتر از روش‌های سنتز در دمای اتاق و سولوترمال می‌باشد. این روند مشابه با روند تغییرات فعالیت کاتالیستی این ساختار در واکنش پلیمرایزاسیون ال-لاکتید به روش حلقه باز و تراکم نووناگل<sup>۲</sup> گزارش شده است. علاوه بر روش‌های ذکر شده که منجر به ایجاد معایب در ساختار MOF ها حین سنتز می‌شوند، مطالعاتی در خصوص ایجاد معایب در ساختار چارچوب های فلز-آلی پس از سنتز نیز صورت گرفته است. بطور مثال ایجاد نقص‌های ساختاری با غوطه ور نمودن نمونه‌های

<sup>3</sup> Solution Infiltration

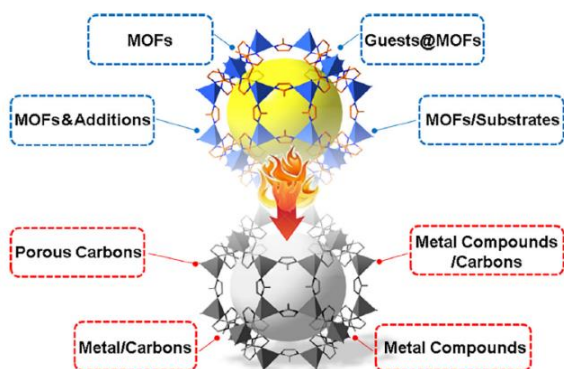
<sup>1</sup> Modulator

<sup>2</sup> Knoevenagel

کاتالیست می‌توان از ترکیب MOF با ترکیبات دیگر مانند اکسید گرافن، اکسیدهای فلزی و ... استفاده نمود. بطور مثال پیرولیز و فسفریزاسیون کامپوزیت ZIF-67/GO منجر به تهیه ساختار متخلخل CoP/rGO می‌شود [۴۴].

#### ۹-۲-۴- روش نفوذ حلال و به دنبال آن عملیات حرارتی

علاوه بر روش پیرولیز چارچوب‌های فلزی-آلی، استفاده از روش نفوذ محلول‌های حاوی پیش ماده‌های مشخص درون چارچوب-های فلزی-آلی و به دنبال آن انجام عملیات حرارتی در شرایط ملایم نیز می‌تواند منجر به تشکیل ساختارهای متخلخل برپایه MOF ها شود. ساختار متخلخل فلزی همچون سولفیدهای فلزی با حفظ نسبی شکل چارچوب فلزی-آلی اولیه، ازجمله این ترکیبات متخلخل با استفاده از روش فوق می‌باشد. در این روش اعمال شرایط حرارتی در دماهای متوسط و پایین جهت تبدیل فاز کریستالی فلز مورد نظر لازم می‌باشد. ساختارهای متخلخل سولفید روی و سولفید مس ازجمله نمونه‌هایی هستند که با استفاده از این روش و بر پایه چارچوب‌های فلزی-آلی مانند ZIF-8 و Cu-MOF (HKUST-1) ساخته شده اند [۴۵، ۴۶].



شکل ۷. روش‌های سنتز ساختارهای متخلخل بر پایه چارچوب‌های فلزی-آلی به عنوان قالب یا پیش ماده در عملیات پیرولیز [۳۹]. حق چاپ از الزویر<sup>۱</sup>

#### ۱۰. نتیجه گیری

ساختارهای فلزی-آلی ازجمله ترکیبات بلوری با تخلخل و مساحت سطح بالا می‌باشند که تا کنون در زمینه‌های مختلفی مانند جذب و جداسازی گازها، دارو رسانی، کاتالیزورهای ناهمگن و سنسورها مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

در طول دو دهه گذشته بویژه در سال‌های اخیر مطالعات بر روی این گروه نسبتاً جدید از جامدات متخلخل سرعت گسترش یافته است. در حال حاضر برخی از این ساختارها در مقیاس

برپایه MOF ها مانند اندازه حفرات، مورفولوژی و ترکیب درصد تا حدی متاثر از ساختار MOF مورد استفاده و تا حدی قابل تنظیم و کنترل بواسطه کنترل شرایط بیرونی سنتز نظیر نوع گاز و دما/زمان عملیات حرارتی، شدت انتقال حرارت و غلظت پیش ماده‌های مورد استفاده می‌باشد. در یک دسته بندی می‌توان روش‌های سنتز مواد متخلخل برپایه MOF ها به چهار روش کلی تقسیم نمود [۳۹]:

#### ۹-۲-۱- پیرولیز مستقیم چارچوب‌های فلزی-آلی

این روش ازجمله ساده ترین روش‌ها برای تهیه ساختارهای متخلخل برپایه MOF ها می‌باشد. بطور مثال برای تهیه ساختارهای کربنی عاری از فلزات، از روش کربناسیون چارچوب‌های فلزی-آلی تحت اتمسفر خنثی مانند آرگون یا ازت هزمان با تبخیر یا لیچینگ گونه‌های فلزی استفاده می‌شود. سنتز ساختار کربنی متخلخل با مساحت سطح ویژه ۳۰۶۷ مترمربع بر گرم از طریق پیرولیز مستقیم ZIF-8 ازجمله نمونه‌های این روش می‌باشد [۴۰]. سنتز ساختار کربنی نانو حفره با مساحت سطحی در حدود ۵۵۰۰ مترمربع بر گرم از طریق پیرولیز چارچوب فلزی-آلی Al-PCP نیز از جمله دیگر مثال‌های این روش می‌باشد [۴۱]. علاوه بر ساختارهای متخلخل کربنی، نانوساختارهای اکسید فلزی مختلفی مانند اکسید تیتانیوم، روی، کبالت و ... نیز با استفاده از پیرولیز چارچوب-های فلزی-آلی تحت اتمسفر اکسیژن یا هوا و حذف کربن از ساختار آن گزارش شده است. بطور مثال سنتز ساختار متخلخل Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بواسطه پیرولیز چارچوب فلزی-آلی ZIF-67 [۴۱] ازجمله این نانوساختارها می‌باشد. همچنین تهیه ساختارهای متخلخل هیبریدی شامل ساختارهای فلزی/اکسید فلزی برپایه کربن نیز به روش پیرولیز مستقیم MOF تحت اتمسفر خنثی و بدون اعمال مرحله حذف گونه فلزی، گزارش شده است [۴۲].

#### ۹-۲-۲- پیرولیز چارچوب‌های فلزی-آلی حاوی گونه‌های میهمان در ساختار

با توجه به اینکه احتمال کاهش و محدود بودن سایت‌های فعال فلزی در روش پیرولیز مستقیم MOF ها وجود دارد، وارد نمودن برخی گونه‌های میهمان در ساختار چارچوب‌های فلزی-آلی و به دنبال آن انجام پیرولیز تحت شرایط مشخص می‌تواند ساختارهای متخلخل کاتالیستی با کارایی بالا ایجاد نماید. بطور مثال پیرولیز ZIF-8 پرشده با فورفوریل الکل و هیدروکسید آمونیم منجر به تهیه ساختار متخلخلی با قابلیت جذب بالای دی اکسید کربن و انجام واکنش احیای اکسیژن (ORR) بصورت گرینش پذیر می‌شود [۴۳].

#### ۹-۲-۳- پیرولیز کامپوزیت چارچوب‌های فلزی-آلی با ترکیبات دیگر

غالباً به منظور افزایش قابلیت هدایت و انتقال الکترون در ترکیب کاتالیستی، افزایش قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست و همچنین تثبیت سایت‌های فلزی در ساختار

اصلاح ثانویه ساختار روشی است که بیشتر مورد توجه و استفاده محققان قرار گرفته است. در حالت کلی و با استفاده از هر دو روش می‌توان سایت‌های آلی یا فلزی فعال در شبکه جامد کریستالی ایجاد نمود. علاوه بر سنتز کاتالیست‌های اسیدی/بازی، حفرات این ساختارها می‌توانند محیطی بسیار مناسب برای سنتز پلیمرها با آرایش فضایی خاص بوده و به عنوان راکتورهای نانومتری عمل نمایند.

سنتز چارچوب‌های فلزی-آلی مزوحره از جمله زمینه‌های نسبتاً جدید در کاربردهای مختلف کاتالیستی و جذب با استفاده از این ساختارها بشمار می‌رود. از سوی دیگر قابلیت این مواد برای تهیه انواع ساختارهای متخلخل کربنی، فلزی و ... نیز از جمله زمینه‌های پرکاربرد در سال‌های اخیر می‌باشد.

رویکرد نسبتاً جدید دیگر در زمینه چارچوب‌های فلزی-آلی تحت عنوان مهندسی معایب ساختاری در سال‌های اخیر مطرح شده است که سرعت در حال رشد می‌باشد. بر این اساس می‌توان گفت که با انتخاب مناسب واحدهای فلزی/آلی و انتخاب روش مناسب سنتز، می‌توان کاتالیست‌های فلزی-آلی با انتخاب پذیری به لحاظ اندازه، شکل و آرایش فضائی (اناتیومرها) با راندمان بالا تهیه نمود.

#### ۱۱. منابع

- [1] J. D. Evans et. al., Coordination Chemistry Reviews, 380, 378–418, (2019).
- [2] Nouar, F., Doctoral Thesis, Department of Chemistry College of Arts and Sciences University of South Florida, (2010).
- [3] Kuppler, R. J. et al., Coordination Chemistry Reviews, 253, 3042–3066, (2009).
- [4] Zou, R. et al., CrystEngComm, 12, 1337–1353, (2010).
- [5] Fujita, M., Kwon, Y.J., Washizu, S., Ogura, K., J. Am. Chem. Soc., 116, 1151–1152, (1994).
- [6] Kang, Y.-S. et al., Coordination Chemistry Reviews, 378, 262–280, (2019).
- [7] Corma, A., Garcia, H., Xamena, F. X. L., Chem. Rev., 110, 4606–4655, (2010).
- [8] Horike, S., Dinca, M., Tamaki, K., Long, J.R., J. Am. Chem. Soc., 130, 5854–5855, (2008).
- [9] Gustafsson, M. et al., Chem. Mater., 22, pp 3316–3322, (2010).
- [10] Saha, D. et al., Dalton Trans., 41, 7399–7408, (2012).
- [11] Dhakshinamoorthy, A. et al., Dalton Trans., 40, 10719–10724, (2011).
- [12] Rintjema, J. et al., in: X.B. Lu (Ed.), Carbon Dioxide and Organometallics, Springer, Cham, 39–72, (2016).
- [13] He, H., Perman, J.A., Zhu, G., Ma, S., Small, 12, 6309–6324, (2016).
- [14] Rowsell, Jesse L.C. and Yaghi, Omar M., Microporous and Mesoporous Materials, 73, 3–14, (2004).

کیلوگرم تهیه شده‌اند. به عنوان مثال شرکت سیگما-آلدریچ<sup>۱</sup> با مشارکت شرکت باسف<sup>۲</sup>، چند محصول MOF بطور تجاری تولید نموده است.

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که این ترکیبات قابلیت بالایی برای کاربردهای جذب و جداسازی گازها دارند. در مقابل مطالعات صورت گرفته در زمینه کاربردهای کاتالیستی این ساختارها نسبتاً محدود بوده و می‌توان گفت مطالعات در این زمینه رو به رشد می‌باشد.

اگرچه مساحت سطح بالا و دانسیته بالای سایت‌های فعال که به لحاظ کاتالیستی بسیار مطلوب بنظر می‌رسد، از مهمترین مزایای این ساختارها می‌باشد، با این وجود بحث پایداری حرارتی و شیمیایی پایین‌تر و عدم امکان دسترسی به سایت‌های فعال از جمله محدودیت‌ها در ساختارها در مقایسه با زئولیت‌ها بشمار می‌رود. عمدتاً ساختارهای فلزی-آلی برای واکنش‌های گازی در دمای بالا مناسب نبوده و در مقابل در محیط‌های هیدروکربنی یا حلال‌های غیر قطبی و تحت شرایط ملایم می‌توانند برای تولید مواد شیمیایی یا واسطه‌های دارویی بخوبی مورد استفاده قرار گیرند. همچنین با توجه به اندازه حفرات و کانال‌ها، چارچوب‌های فلزی-آلی می‌توانند در کاربردهایی که زیست توده به عنوان مواد اولیه واکنش می‌باشد (ترکیباتی چون کربوهیدرات‌ها، استرهای اسیدی چرب یا گلیسریدها) مورد استفاده قرار گیرند. در هر صورت لازم است تا مطالعات مربوط به پایداری حرارتی، شیمیایی و ایزوترم‌های جذب/وا جذب آب برای این نوع از کاتالیست‌ها صورت گیرد. چراکه بحث پایداری ساختار در محیط واکنش و امکان استفاده مجدد از کاتالیست و بحث‌های غیر فعال شدن در این نوع از کاتالیست‌ها نیز بسیار حائز اهمیت است. ساختارهای فلزی-آلی را می‌توان هم به عنوان کاتالیست بازی و هم به عنوان کاتالیست اسیدی مورد استفاده قرار داد (FOS,OMS). همچنین می‌توان با استفاده از ترکیبات آلی کایرال به عنوان اتصال دهنده در ساختارشان، امکان انتخاب پذیری بین اناتیومرها را فراهم نمود. در حقیقت با توجه به امکان سنتز گونه‌های مختلفی از چارچوب‌های فلزی-آلی، می‌توان با الهام از ساختارهای آنزیمی در سیستم‌های بیولوژیک و انتخاب مناسب واحدهای فلزی و آلی، ساختارهایی با قابلیت بالای کاتالیستی ایجاد نمود. همانند جامدات متخلخل دیگر، عامل‌دار کردن سطح حفرات در ساختارهای فلزی-آلی از جمله راه‌هایی است که می‌توان گروه‌های عاملی فعال را وارد ساختار نمود و به این طریق سطح کانال‌ها و حفرات را تغییر داد و اصلاح کرد. ایجاد سایت‌های فعال و گروه‌های عاملی فعال را می‌توان در حین سنتز و یا پس از سنتز ساختار اولیه انجام داد. غالباً سنتز MOF با سایت آلی فعال بطور مستقیم و حین سنتز دشوار می‌باشد چراکه ترکیبات آلی سریعاً با سایت‌های فلزی کوئوردینه شده و دیگر بصورت آزاد امکان برهمکنش با مولکول‌ها و ترکیبات واکنش‌دهنده را ندارند. بر همین اساس

<sup>1</sup> Sigma-Aldrich

<sup>2</sup> BASF

- [41] Hu, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 2864–2867, (2012).
- [42] Wei, C. et al., *Anal. Methods*, 6, 1550–1557, (2014).
- [43] Aijaz, A., Fujiwara, N. and Xu, Q., *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 6790–6793, (2014).
- [44] Jiao, L., Zhou, Y.-X., Jiang, H.-L., *Chem. Sci.*, 7, 1690–1695, (2016).
- [45] Cho, K., Han, S.-H. and Suh, M.P., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 55, 15301–15305, (2016).
- [46] Jiang, Z. et al., *Chem. Commun.*, 48, 3620–3622, (2012).
- [47] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* 352, 711–717, (2010).
- [48] W. Xuan, C. Ye, M. Zhang, Z. Chen, Y. Cui, *Chem. Sci.* 4, 3154–3159, (2013).
- [49] C. Zhu, X. Chen, Z. Yang, X. Du, Y. Liu, Y. Cui, *Chem. Commun.* 49, 7120–7122, (2013).
- [15] Czaja, A.U., Trukhan, N., Muller, U., *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1284–1293, (2009).
- [16] Matsuda, R. et al., *Nature*, 436, 238–241, (2005).
- [17] Uemura, T. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 4112 – 4116, (2006).
- [18] Ma, L., Abney, C., and Lin, W., *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1248–1256, (2009).
- [19] Chen, K. and Wu, C.-D., *Coordination Chemistry Reviews*, (2018), doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.016.
- [20] Wang, J.-L., Wang, C. and Lin, W., *ACS Catal.* 2, 2630–2640, (2012).
- [21] Chang, Z. et al. (2018), *ACS Catal.* 8, 1384–1391, (2018).
- [22] Wen, Y. et al., *Coordination Chemistry Reviews*, 376, 248–276, (2018).
- [23] Wang, Z. and Cohen, S.M., *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1315–1329, (2009).
- [24] Dissegna, S. et al., *Adv. Mater.*, 30, 1704501, (2018).
- [25] Ren, J.W. et al., *Coor. Chem. Rev.*, 349, 169–197, (2017).
- [26] Fang, Z. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 7234–7254, (2015).
- [27] Zou, C. et al., *Inorg. Chem.*, 52, 3620–3626, (2013).
- [28] Vermoortele, F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 11465–11468, (2013).
- [29] Liu, Y. et al., *Chem. Commun.*, 52, 7806–7809, (2016).
- [30] Vermoortele, F. et al., *J. Mater. Chem.* 22, 10313–10321, (2012).
- [31] Chen, Z. et al., *Chinese Journal of Catalysis*, 38, 1108–1126, (2017).
- [32] Cheng, M. et al., *Coordination Chemistry Reviews*, 368, 80–92, (2018).
- [33] Hu, M.-L. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 256, 111–127, (2018).
- [34] Li, Z.-H. et al., *Inorganic Chemistry Communications*, 27, 119–121, (2013).
- [35] Gonen, S. and Elbaz, L., *Current Opinion in Electrochemistry*, (2018). DOI: 10.1016/j.coelec.2018.03.035.
- [36] Xu, W. et al., *Coordination Chemistry Reviews*, (2017). https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.014
- [37] Lee, K.J. et al., *Acc. Chem. Res.*, 50, 2684–2692, (2017).
- [38] Yang, S.J. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 135, 7394–7397, (2013).
- [39] Chen, Y.-Z. et al., *Coordination Chemistry Reviews*, 362, 1–23, (2018).
- [40] Jiang, H.-L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 11854–11857, (2011).