

کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی نانومتخلخل به‌عنوان حسگرهای شیمیایی

بهار جیحون^۱، یگانه داودآبادی فراهانی^۲ و وحید صفری فرد^{۳*}

۱. دانشجوی دکتری شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲. کارشناسی ارشد نانوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳. استادیار شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

چکیده

با رشد جمعیت انسانی، فعالیت‌های روزافزون کارخانه‌ها و در پی آن افزایش انتشار آلاینده‌های زیست‌محیطی در هوا، نیاز به سنجش سریع این آلاینده‌ها در محیط‌های متفاوت بیش از هر زمانی احساس می‌شود. حسگرهای مبتنی بر چارچوب‌های فلز-آلی از نظر هزینه ساخت، سادگی روش، زمان پاسخ کوتاه و بازگشت‌پذیری مناسب گوی سبقت را از دیگر حسگرهای شیمیایی ربوده‌اند و توانسته‌اند جایگاه ویژه‌ای در تشخیص آلاینده‌های سمی و خطرناک به‌دست آورند. این ترکیب‌های نانومتخلخل که با پیوند مراکز فلزی و لیگاندهای آلی از راه پیوند کوئوردیناسیونی ایجاد می‌شوند، به‌دلیل پایداری شیمیایی و گرمای بالا، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. بهره‌برداری از جنبه‌های متفاوت تهیه و ساختاری جدید این سامانه‌ها به موفقیت‌های متنوعی در حوزه ویژگی شیمیایی و فیزیکی منجر شده است که بسیاری از آن‌ها بی‌سابقه هستند. چارچوب‌های فلز-آلی به‌دلیل داشتن ویژگی بی‌همتایی مانند اندازه بزرگ حفره‌ها، مساحت سطح بالا، جذب انتخاب‌پذیر مولکول‌های کوچک و پاسخ‌های نوری در حضور مولکول‌های مهمان، افق امیدبخشی در کاربرد حسگری نشان داده‌اند. در این پژوهش مروری به اصول طراحی حسگرهای چارچوب فلز-آلی و سازوکارهای حسگری این ترکیب‌ها پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی: چارچوب‌های فلز-آلی، نانو متخلخل، حسگر، تشخیص، محیط‌زیست

مقدمه

فعالیت‌های انسانی در محیط‌زیست را شناسایی کنند. همچنین، هنگامی که گونه‌های سمی از حد مورد انتظار تجاوز کردند و یا در اثر یک بیماری غلظت فراورده واکنش‌های متابولیسمی در محیط‌های زیستی بدن تغییر کند، هشدار

حسگرهای شیمیایی از پیشرفته‌ترین روش‌ها برای اندازه‌گیری کمی گونه‌های متفاوت بشمار می‌آیند. حسگرها می‌توانند منابع آلودگی ناشی از فرایندهای صنعتی و

ویژگی‌های بارز این ترکیب‌ها می‌توان به تخلخل فوق‌العاده زیاد، مساحت سطح داخلی بالا، حجم حفره‌های بالا، دامنه وسیع پایداری گرمایی و شیمیایی، گزینش‌پذیری و تخلخل قابل تنظیم اشاره کرد [۵].

کنار هم قرارگرفتن واحدهای سازنده‌ی آلی و معدنی به‌صورت منظم در قالب یک ساختار بلوری، فرصتی برای ایجاد ترکیب‌های متنوع و نامحدود را با قابلیت انعطاف‌پذیری بالا در ساختار، شکل و اندازه حفره‌ها فراهم می‌کند [۶]. تنوع گسترده در انواع چارچوب‌های فلز-آلی، قابلیت بالایی از کاربردهای گسترده را در زمینه‌های متفاوت، همانند کاتالیزگری، ذخیره‌سازی هیدروژن و سایر گازها، جداسازی مولکولی، حسگری، دارورسانی و هدایت پروتون در اختیار پژوهشگران قرار داده است [۷]. ویژگی‌های عالی مانند لومینسانس، زیست‌تخریب‌پذیری، غیرسمی بودن و در دسترس بودن گروه‌های عاملی، انگیزه‌های اصلی برای بهره‌برداری از چارچوب‌های فلز-آلی در زمینه حسگرهای شیمیایی هستند. به‌طوری‌که مقالات علمی بسیاری درباره کاربرد حسگری این ترکیب ارائه شده است که روزبه‌روز بر تعدادشان افزوده می‌شود [۸ و ۹].

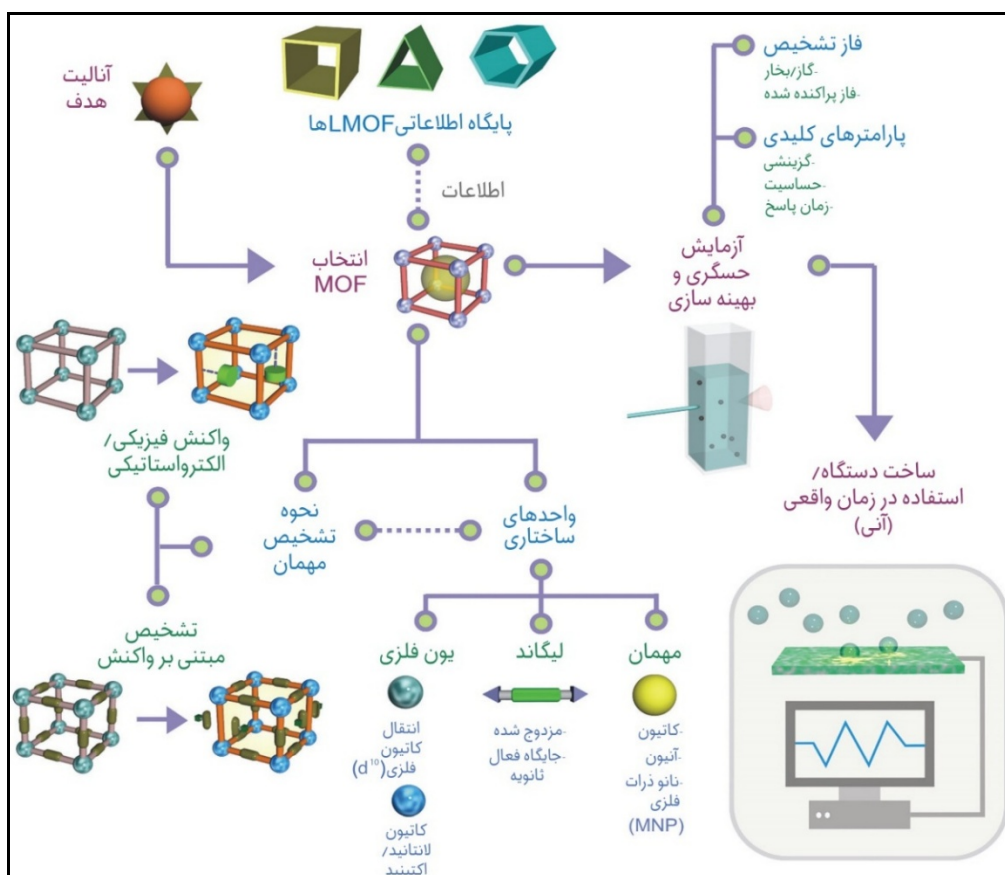
بلورینگی ذاتی چارچوب‌های فلز-آلی امکان تشخیص دقیق ساختار با پراش پرتو ایکس را فراهم می‌کند و اجازه می‌دهد تا اطلاعات دقیقی درباره جایگاه‌های اتمی و برهم‌کنش احتمالی مرتبط با یافتن یک آنالیت به‌دست آورد [۱۰]. تشخیص توسط تغییرها در شدت فوتولومینسانس یک حسگر انجام می‌گیرد تا حضور یک آنالیت یا شرایط ویژه (مانند دما) شناسایی شود. این نوع تشخیص با توجه به آسان بودن روش استفاده، سادگی فنی و سازگاری وسیع، یکی از محبوب‌ترین و مطلوب‌ترین روش‌های اندازه‌گیری گونه‌های متفاوت است.

در شکل ۱ یک طرح توصیفی از رویکردهای متفاوت برای ساخت حسگرهای فلئورسانس مبتنی بر چارچوب‌های

دهند [۱]. به‌طور کلی حسگرهای شیمیایی از دو بخش، گیرنده و فلوروفور تشکیل شده‌اند. گیرنده می‌تواند به‌طور انتخابی به مواد ویژه یا به یک گروه از مواد پاسخ دهد. در صورتی که فلوروفور یک واحد فعال در حسگر است که ویژگی نشر نوری آن به محض تشخیص آنالیت با گیرنده، دستخوش تغییر می‌شود. بدین ترتیب رویدادها را شناسایی و به علامت‌های فلئورسانس تبدیل می‌کند [۲].

برای پایدار و کارآمد بودن یک حسگر شیمیایی، لازم است که چندین نیاز برآورده شوند. اول، توانایی پاسخ دهی به یک آنالیت در یک منطقه ویژه. دوم، توانایی به دام انداختن مولکول‌های آنالیت در کمترین غلظت ممکن که به حساسیت بالا کمک می‌کند. سوم، حسگر باید نسبت به خاموشی فلئورسانس ناخواسته غیرحساس باشد که این پدیده می‌تواند با محیط‌های آزمایش القا شود. چهارم، برای انجام آزمون‌های فلئورسانس در محیط‌های متفاوت، لازم است پایداری شیمیایی و فیزیکی حسگر نیز مورد توجه قرار گیرد. باید گفت که طراحی حسگرهای شیمیایی با چنین ویژگی‌هایی بسیار دشوار است. در واقع تعادل مناسب بین پایداری و حساسیت سامانه حسگری، مستلزم روش‌های طراحی مهندسی و بهینه‌سازی علمی است. پژوهش‌های اخیر در این موضوع نشان داده است که با بهره‌گیری از ویژگی‌های ترکیب‌های متخلخل می‌توان به راهکاری در این زمینه دست یافت. چارچوب‌های فلز-آلی (MOF¹) که به‌عنوان بسپارهای کوئوردیناسیونی متخلخل نیز شناخته می‌شوند، از جمله ترکیب‌های پرکاربرد در ساخت حسگرها هستند. در چند دهه اخیر، زمینه‌های مربوط به چارچوب‌های فلز-آلی پیشرفت و تحول‌های روز افزونی را در پی داشته است. این چارچوب‌ها بلورهای هیبریدی آلی-معدنی هستند که از پیوند یون‌های فلزی با چند نوع پیونددهنده آلی از راه پیوندهای کوئوردیناسیونی تشکیل می‌شوند [۳ و ۴]. از

فلز-آلی ارائه شده است که در این مقاله مروری به جزئیات آن‌ها اشاره می‌شود [۱۱].



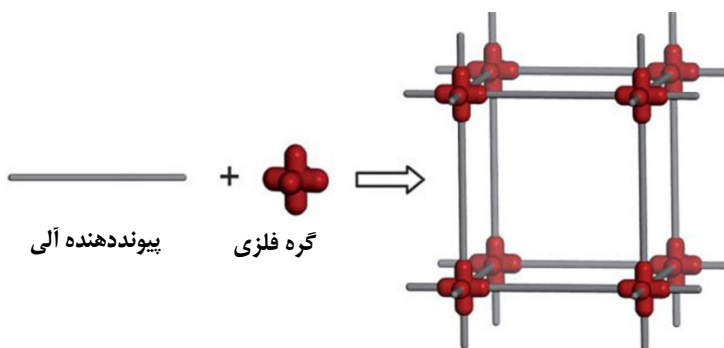
شکل ۱ طرح کلی از مراحل متفاوت درگیر در توسعه چارچوب‌های فلز-آلی برای کاربرد حسگری (بازنشر از مرجع [۱۱] با مجوز از Royal Society of Chemistry در سال ۲۰۲۰)

معرفی چارچوب‌های فلز-آلی

چارچوب‌های فلز-آلی نوع جدیدی از مواد بلورین هستند که ویژگی بی‌همتایی چون تخلخل بسیار بالا (بیش از ۹۰ درصد حجم خالی) و مساحت سطح درونی بسیار زیاد (بیش از m^2/g ۶۰۰۰) از خود نشان می‌دهند. این ترکیب‌ها از دو بخش اصلی معروف به واحدهای ساختاری ثانویه^۱ ساخته شده‌اند: بخش اول مراکز فلزی یا خوشه‌های فلزی چند اتمی است که می‌تواند از

فلزهای روی، کادمیم، آهن، کبالت، آلومینیم، نیکل، زیرکونیم و غیره باشد. جزء دوم لیگندهای دو و یا چند دندانه آلی کربوکسیلاتی و یا ایمیدازولی و ... است که به مراکز فلزی کوئوردینه شده‌اند. در ساختار این چارچوب‌ها، یون‌های فلزی به‌عنوان گره و لیگندهای آلی به‌عنوان پیونددهنده معرفی می‌شوند (شکل ۲) [۱۲].

1. Secondary building unite



شکل ۲ پیوندهای گره‌های فلزی و پیوندهنده‌های آلی برای ساخت چارچوب‌های فلز-آلی (باز نشر از مرجع [۱۲] با مجوز از Elsevier در سال ۲۰۲۰)

واحدهای سازنده‌ی یکسانی به‌وجود آمده‌اند، حفره‌های به‌طور کامل منظم و یکنواخت از مزایای دیگر این ترکیب‌ها است. افزون‌بر آن، این چارچوب‌ها قابلیت طراحی دارند؛ بدین معنی که به راحتی می‌توان با تغییر لیگاند یا فلز مرکزی و یا حتی مولکول‌های مهمان به ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و اندازه حفره‌های متفاوت دست یافت. قابلیت طراحی این ساختارها، آن‌ها را به ترکیب‌های هدفمند تبدیل کرده است. به دلیل دارا بودن این ویژگی‌ها به‌طور همزمان، تاکنون این ترکیب‌ها در گروه وسیعی از کاربردها مانند جذب، ذخیره‌سازی و جداسازی مواد شیمیایی، کاتالیزگری، کاربردهای حسگری، رسانایی و هدایت پروتون، دارورسانی و کاربردهای مغناطیسی و الکتروشیمیایی به کار گرفته شده‌اند [۱۴].

روش‌های تهیه حسگر چارچوب‌های فلز-آلی

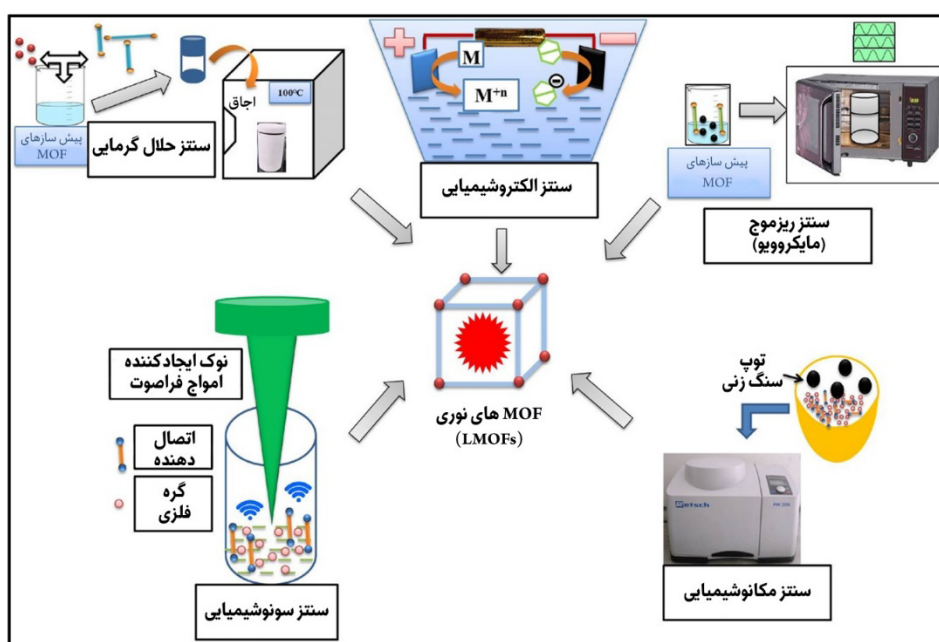
روش‌های الکتروشیمیایی، حلال گرمایی، ماکروویو، سونوشیمیایی و مکانوشیمیایی از روش‌های تهیه چارچوب‌های فلز-آلی هستند (شکل ۳). رایج‌ترین روش تهیه MOF ها، رویکرد پایین به بالا است که در آن یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی به‌طور مستقیم تحت شرایط ویژه با یکدیگر ترکیب می‌شوند. برای انتخاب روش تهیه مناسب با

از زمان گزارش نخستین چارچوب فلز-آلی تا به حال، پژوهش بر این ترکیب‌ها پیشرفت قابل توجهی کرده است. طراحی مناسب ساختارها برای کاربردهای مفید نیازمند انتخاب دقیق لیگاند‌های آلی و یون‌های فلزی با جهت‌گیری ویژه است. برای ایجاد ساختارهای چارچوب فلز-آلی می‌توان از همه فلزهای جدول تناوبی بهره گرفت ولی فلزهای واسطه به دلیل در دسترس بودن و پایداری، مناسب‌تر هستند. بسته به عنصر فلزی و ظرفیت آن، ساختارهای هندسی بسیاری (مانند ساختارهای چهاروجهی، هرم مربعی، مسطح‌مربع) برای گره‌ها امکان‌پذیر است. در حالت کلی، گرچه ماهیت فلز انتخابی اهمیت دارد، اما تفاوت اصلی چارچوب‌های فلز-آلی در تغییرپذیری و تنوع نامحدود طرح لیگاند‌هاست. به‌طور معمول یک لیگاند باید دو و یا تعداد بیشتری محل کوئوردینه شدن متفاوت داشته باشد و این محل‌ها، گروه‌های عاملی پیریدیل، نیتریل، ایمیدازول و یا کربوکسیلات هستند [۱۳].

تخلخل یکی از ویژگی‌های ذاتی چارچوب‌های فلز-آلی است که در ذخیره گازها، کاتالیزگری و غربال کردن مولکول‌ها کاربرد دارد. فرایند جذب به برهم‌کنش بین مولکول‌های مهمان و سطح و در نهایت اندازه حفره‌ها و شکل آن‌ها وابسته است. از آنجا که این چارچوب‌ها از تکرار

حلال-گرمایی به‌طور معمول از یک کوره با دماهای بالا برای تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی گرمایی استفاده می‌کنند تا فرایند هسته‌زایی و بلورسازی اتفاق بیافتد. از سوی دیگر، در فرایندهای غیرحلال-گرمایی از تابش یا تشعش مکانیکی، الکتروشیمیایی، و یا فراصوتی به‌عنوان منبع انرژی برای پیش‌بردن تهیه چارچوب‌های فلز-آلی استفاده می‌شود [۱۶].

بازده بالا و اجتناب از مقدار زیاد ناخالصی، باید مواردی مانند انتخاب نوع فلز مرکزی، انتخاب پیونددهنده‌های آلی و شرایط تهیه موردتوجه قرار بگیرد [۱۵]. پیدایش رویکردهای جدید برای تولید چارچوب‌های فلز-آلی نتیجه سه انگیزه اصلی شامل بازده واکنش بالا، کاربرد صنعتی مطلوب و احتمال کشف ترکیب‌های جدید بوده است. تمام فرایندهای تولید، بسته به منبع انرژی مربوط، قابل تقسیم به دو گروه، حلال-گرمایی و غیرحلال-گرمایی هستند. در فرایندهای



شکل ۳ طرحواره رویکردهای متداول مورد استفاده برای تهیه حسگر چارچوب‌های فلز-آلی (بازنشر از مرجع [۱۶] با مجوز از Elsevier در سال ۲۰۲۰)

یون فلزی

چندین راه برای ایجاد ویژگی لومینسانس در چارچوب‌های فلز-آلی وجود دارد. یکی از رایج‌ترین روش‌ها، قراردادن مراکز فلزی با ویژگی لومینسانس در ساختار است و بهترین انتخاب برای یون‌های فلزی از گروه لانتانیدها به‌ویژه Tb^{3+} و Eu^{3+} است که به‌ترتیب در گستره نور مرئی قرمز و

راهبرد طراحی حسگر چارچوب‌های فلز-آلی

ویژگی حسگری چارچوب‌های فلز-آلی به ویژگی‌های ناشی از واحدهای ساختاری و تجمع آن‌ها مربوط می‌شود. امکان ترکیب و تنظیم مراکز انتقال نشانک در سامانه، چارچوب‌های فلز-آلی را برای شناسایی و تشخیص طیف وسیعی از آنالیت‌ها مجهز می‌کند [۱۷]

کاربردهایی مناسب تر هستند. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که حضور مکان‌های بازی لوئیس^۳ که به‌طور معمول به‌صورت کووالانسی با لیگاندهای آلی پیوند دارند، با برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی ضعیف به تسریع در پیوند مولکول‌های مهمان کمک می‌کنند [۲۲]. همچنین، ویژگی‌های الکترونی لیگاند از راه تغییر در ترکیب‌بندی اتم‌های آن به‌عنوان مسیر هدایت نشانک برای شناسایی مولکول‌های مهمان قابل‌تغییر است. برای مثال، به‌دلیل میل ترکیبی شدید میان گروه‌های عاملی پیریدیلی و یون‌های Cu^{2+} ، می‌توان از چارچوب‌های حاوی پیریدیل برای شناسایی Cu^{2+} استفاده کرد [۲۰].

مولکول مهمان

مولکول‌های مهمانی که به‌طور مستقیم در ساختار چارچوب فلز-آلی کوئوردینه نمی‌شوند نیز در تعیین ویژگی‌های نثری چارچوب نقش دارند. ماهیت، اندازه و قدرت برهم‌کنش مولکول مهمان، تعیین‌کننده مقدار نقش آن در تنظیم ویژگی‌های چارچوب فلز-آلی است. به‌کاربردن مولکول‌های مهمان خنثی در ساختار چارچوب‌های فلز-آلی چندان مطلوب نیست، زیرا می‌تواند اندازه‌های حفره‌های چارچوب را برهم بریزد و یا در حین مطالعه‌های تشخیصی، مولکول مهمان بیرون کشیده شود. یکی از راه‌های ممکن برای چیرگی بر این مسأله، گنجاندن نانوذره‌های فلزی یا تثبیت‌شده درون منفذهای چارچوب است که در چندین کاربرد مانند جذب، مغناطیس و کاتالیز به‌عنوان یک روش مطلوب گزارش شده است. نانوذره‌های فلزی به‌طور ذاتی ویژگی‌های جذاب فوتوفیزیکی دارند. از این‌رو، وقتی درون حفره‌های چارچوب فلز-آلی قرار می‌گیرند، می‌توانند هم به‌عنوان گروه عاملی ثانویه و هم به‌عنوان مراکز انتقال سیگنال عمل کنند [۲۱].

سبز، ویژگی لومینسانس قوی از خود نشان می‌دهند. با این‌وجود، به‌علت انتقال‌های الکترونی ممنوع یون‌های لانتانیدی بر پایه قانون لاپورت، شدت جذب ضعیف خواهد بود. برای چیرگی بر این ممنوعیت، یک ترکیب آلی، با شدت جذب بالا در چارچوب قرار داده می‌شود [۱۸ و ۱۹]. همچنین، یون‌های فلزی پارامغناطیس (دارای الکترون‌های جفت‌نشده) مانند Mn^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} و Cu^{2+} می‌توانند در حسگری فلوئورسانس کارآمد باشند. زیرا سرعت انتقال غیرتابشی الکترون از حالت یکتایی برانگیخته به حالت سه تایی برانگیخته لیگاند آروماتیک تا حد زیادی با الکترون‌های جفت‌نشده یون فلزی افزایش می‌یابد [۲۰]. گزارش‌های ویژه‌ای موجود هستند که برپایه آن‌ها برای تنوع بخشیدن به ویژگی لومینسانسی چارچوب‌ها، از تغییر در حالت‌های اکسایش یون‌های فلزی بهره گرفته شده است. برای مثال، کاهش Cu(II) به Cu(I) ، فلوئورسانس این چارچوب را از حالت خاموشی اولیه به حالت افزایشی تبدیل می‌کند [۲۱].

لیگاندها

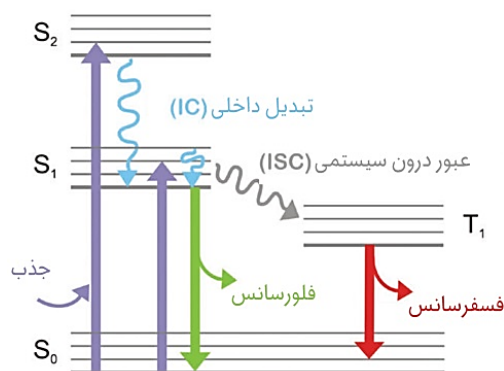
لیگاندها به‌طور معمول از مولکول‌های آلی با اجزای آروماتیک و یا سامانه‌های π گسترش‌یافته تشکیل شده‌اند که نقش ستون‌های مستحکم چارچوب و همچنین، اصلی‌ترین عامل ایجاد ویژگی فلوئورسانس را در ترکیب ایفا می‌کنند. لیگاندهای دارای گروه‌های دهنده کربوکسیلات، آمین، فسفات و سولفونات، بهترین گزینه‌ها برای تشکیل حسگر چارچوب‌های فلز-آلی هستند. چنین پیونددهنده‌هایی شکاف میان بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده (HOMO^1) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال‌نشده (LUMO^2) را کوتاه کرده و ویژگی نثر فلوئورسانس را افزایش می‌دهند. افزون‌براین، به‌کارگیری حسگرهایی که در ناحیه مرئی نثر دارند، مورد توجه هستند و از این رو لیگاندهای آلی که می‌توانند نثر قرمز یا سبز داشته باشند، برای چنین

1. Highest occupied molecular orbital

2. Lowest unoccupied molecular orbital

3. Lewis basic sites

فلوئورسانس و فسفرسانس از انواع فوتولومینسانس هستند. در فراند فلوئورسانس، الکترون ظرفیت در مولکولها به نخستین تراز الکترونی برانگیخته منتقل می‌شود و با از دست‌دادن فوتون به حالت پایه باز می‌گردد. همچنین، الکترون بندرت ممکن است به تراز انرژی سه‌تایی که حالت شبه پایدار است، انتقال پیدا کند که در این صورت برای برگشت به حالت پایه تابش می‌کند که این فرایند را فسفرسانس می‌نامند. به‌طور معمول مدت انجام فسفرسانس یک میلی‌ثانیه تا ثانیه است. بیشتر بودن طول عمر فسفرسانس به دلیل غیرمجاز بودن آن به لحاظ اسپینی است (تغییر چندگانگی اسپین در حین انتقالها از دیدگاه کوانتمی غیرمجاز است). فلوئورسانس از فسفرسانس متداول‌تر است. در این روش شدت انرژی نشر شده متناسب با غلظت نمونه است و رنگ و شدت آن نیز به ساختار شیمیایی ترکیب بستگی دارد. فرایندهایی که در جذب و نشر نور درگیر می‌شوند، در نمودار جابلونسکی خلاصه شدند (شکل ۴).



شکل ۴ طرحواره‌ای از حالت‌های الکترونی (بازنشر از مرجع [۱۱] با مجوز از Royal Society of Chemistry در سال ۲۰۲۰)

با توجه به تنوع ساختاری MOFها، فرایند فوتولومینسانس می‌تواند از طریق روش‌های متفاوت به‌وجود آید. از جمله این

عامل‌های کلیدی موردنیاز برای تولید هر گونه حسگر شیمیایی شامل حساسیت، گزینش‌پذیری، زمان واکنش، پایداری مواد، و قابلیت تکرار به‌کارگیری حسگر است. یکی از مطمئن‌ترین رویکردها برای دست‌یابی به‌گزینش‌پذیری بالا، اثر غربال مولکولی است که دسترسی مولکول‌های بزرگتر به درون حفره‌ها را مسدود می‌سازد. بنابراین، به‌نظر می‌رسد نخستین گام برای طراحی حسگرهای چارچوب‌های فلز-آلی کنترل اندازه منفذها باشد. بسیاری از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی در محیط متخلخل، مانند آب دوستی، قطبش‌پذیری و اسیدیته می‌تواند با واپایش شرایط تنظیم شوند. حضور مکان‌های اسیدی/بازی/لوئیس و یا سطوح پر/کم الکترون‌های π در پیوندهای آلی موجب ایجاد ویژگی‌های مطلوب برای غربالگری گونه‌های هدف می‌شود. گزارش‌های اخیر اثربخشی آن‌ها را برای کاربردهای حسگری نیز نشان داده‌اند [۲۴].

فرایندهای لومینسانس در حسگر چارچوب‌های فلز-آلی

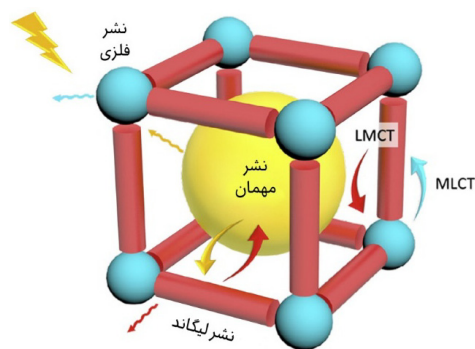
از میان راه‌های انتقال سیگنال برای انجام فعالیت حسگری با چارچوب‌های فلز-آلی، لومینسانس موردتوجه‌ترین و مطلوب‌ترین مسیر بوده است. لومینسانس فرایند نشر نور از حالت‌های برانگیخته الکترونی است که پس از جذب انرژی رخ می‌دهد. نور معمول‌ترین منبع انرژی در فرایند جذب است، ولی در چند مورد، برانگیختگی با سایر منابع نیز گزارش شده است. بسته به اینکه برانگیختگی با چه منبع انرژی صورت گرفته باشد، لومینسانس انواع متفاوتی دارد. در فوتولومینسانس که یکی از پرکاربردترین انواع لومینسانس است، برانگیختگی با فوتون نور انجام می‌شود [۲۵].

سازوکارهای حسگری در چارچوب های فلز-آلی

بسیاری از برهم کنش های آنالیت-چارچوب می توانند منجر به تغییر در ویژگی های نوری (اپتوالکترونیک) چارچوب فلز-آلی به عنوان ماده حسگر شوند که این فرایند به صورت تغییر در طیف نشری آشکار می شوند. از مشخصه های عمده این برهم کنش ها می توان به دوربرد، کوتاه برد، و مبتنی بر کمپلس / برخورد بودن آن ها اشاره کرد. برهم کنش های دوربرد شامل دو مورد است: نخست، انتقال انرژی تابشی است که در آن گونه های آنالیت، نشر ماده حسگر را جذب می کنند. در حالت دوم که به آن جذب رقابتی می گویند، گونه های آنالیت با ماده حسگر بر سر انرژی برانگیختگی رقابت می کنند. هر دو این موارد منجر به خاموشی قابل رویت نشر می شوند. انتقال انرژی رزونانسی فورستر ($FRET^8$) یک سازوکار انتقال انرژی غیرتابشی با برد کوتاه (۱ تا ۱۰ نانومتر) است که در آن، جفت شدگی دوقطبی-دوقطبی میان دهنده برانگیخته و کروموفور^۹ پذیرنده حالت پایه این امکان را فراهم می کند تا یک حالت برانگیخته بدون تبادل الکترون از دهنده به کروموفور پذیرنده منتقل شود (شکل ۶- الف) [۲۹]. این فرایند رزونانس به این وابسته است که انتقالات انرژی یکسان در هر دو گونه ممکن باشد، که این امر نیازمند همپوشانی طیفی میان طیف نشر گونه دهنده و طیف جذب گونه پذیرنده است. بسته به جزئیات سامانه، فرایندهای FRET ممکن است منجر به خاموشی نشر چارچوب فلز-آلی، افزایش نشر آن، و یا القای فلورسانس در گونه های آنالیت شود.

انواع برهم کنش های متفاوت به همپوشانی / برخورد بین اوربیتال های چارچوب فلز-آلی و گونه های آنالیت وابسته هستند. تبادل الکترون دکستر (DEE^V) به همپوشانی اوربیتالی بین دهنده و پذیرنده کروموفور وابسته است که با

روش ها می توان انتقال بار لیگاند-به-فلز ($LMCT^1$) انتقال بار فلز-به-لیگاند ($MLCT^2$)، انتقال بار فلز-به-فلز ($MMCT^3$)، انتقال بار لیگاند-به-لیگاند ($LLCT^4$) و همچنین، نشر به دست آمده از یون های فلزی، لیگاندها و مولکول های آلی نام برد (شکل ۵). انتقال بار لیگاند به فلز و انتقال بار فلز به لیگاند در میان چارچوب های فلز-آلی مبتنی بر یون های فلزی d^{10} مانند $Zn(II)$ و $Cd(II)$ رایج است [۲۶]. همچنین، الکترون های d یون های $Ag(I)$ و $Cu(I)$ که در اوربیتال های ظرفیت قرار می گیرند، فرایند انتقال بار فلز به لیگاند را ممکن می سازند [۲۷]. لازم به ذکر است که این سازوکارها به طور متقابل بی همتا نیستند. ممکن است بیش از یک مسیر نشر، به صورت رقابتی با یکدیگر همسو باشند. از آنجاکه سطح انرژی LUMO برای بیشتر آنالیت ها پایین تر از سطح انرژی LUMO در چارچوبها است، انتقال الکترون از چارچوب به مولکول های مهمان صورت می گیرد. افزون بر این، انتقال انرژی میان میزبان و مهمان نیز برای حسگری لازم است که به مقدار هم پوشانی میان جذب آنالیت ها و نشر حسگرها بسیار وابسته است. به طور معمول انتقال انرژی به صورت سینرژیستی (تشدید اثر یا نیرو در یکدیگر) با انتقال الکترون انجام شده و منجر به تغییر فلورسانس می شود [۲۸].

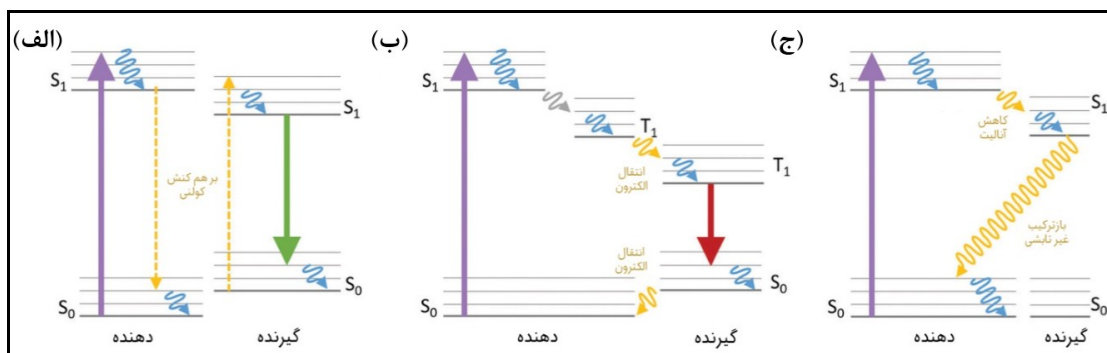


شکل ۵ طرحواره حالت های مختلف متفاوت

- | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Ligand to metal charge transfer | 2. Metal to ligand charge transfer | 3. Metal to metal charge transfer |
| 4. Ligand to ligand charge transfer | 5. Forster resonance energy transfer | 6. Chromophore |
| 7. Dexter electron exchange | | |

همچنین، انتقال الکترون القا شده با نور (PET) یک فرایند مشابه است که در آن الکترون‌های برانگیخته از دهنده تحریک شده با نور وارد LUMO یک پذیرنده می‌شوند (شکل ۶-ج) [۳۱].

تزریق الکترون برانگیخته و حفره مربوط از دهنده به پذیرنده، در یک فرایند واحد یا دو مرحله‌ای صورت می‌گیرد (شکل ۶-ب) [۳۰]. این مورد که بسیار شبیه مورد FRET است، می‌تواند منجر به خاموشی یا افزایش فلورسانس در چارچوب، و یا منجر به القای فلورسانس در گونه‌های آنالیت شود.



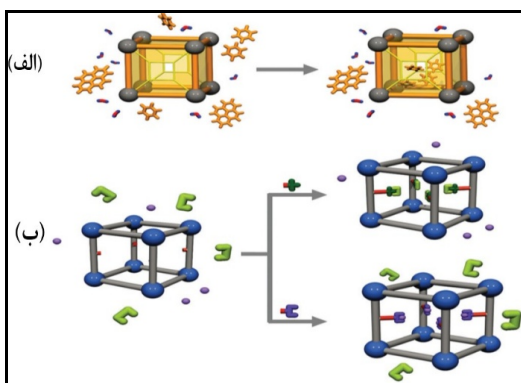
شکل ۶ (الف) سازوکار انتقال انرژی رزونانسی فورستر، (ب) سازوکار تبادل الکترون دکستر و (ج) سازوکار انتقال الکترون القا شده با نور (بازنشر از مرجع [۱۱] با مجوز از Royal Society of Chemistry در سال ۲۰۲۰)

انرژی برای تغییر شدت لومینسانس یا جابه‌جایی طول موج مؤثر هستند. برای نمونه، مولکول‌های انفجاری نیتروآروماتیک دارای کمبود الکترون که به‌عنوان خاموش‌کننده‌های قوی شناخته می‌شوند، به‌طور معمول پاسخ‌های خاموشی^۲ می‌دهند. از سوی دیگر، مولکول‌های پرالکترونی مانند بنزن نشان داده‌اند که شدت فلورسانس میزبان را تقویت می‌کنند. لازم به ذکر است که تقویت شدت فلورسانس نشان‌دهنده پیوند گزینشی با مواد لومینسانس در ساختار چارچوب بوده و یک روش با حساسیت بالا برای شناسایی تلقی می‌شود. البته بایستی به این نکته توجه داشت که تغییرهای به‌وجود آمده در شدت فلورسانس چارچوب همیشه روش دقیقی برای شناسایی یک آنالیت نیست، زیرا ممکن است تغییرها در محیط موضعی گونه‌های درحال فلورسانس موجب پاسخ نادرست و یا مشاهده‌های اشتباه شود. بنابراین، آشکارشدن یا ناپدیدشدن یک پیک همراه با ایجاد یک

در فرایندهایی مانند حساس‌سازی (که به آن اثر آنتن^۱ نیز گفته می‌شود)، آنالیت به‌عنوان یک جاذب فوتون عمل می‌کند و سپس انرژی برانگیختگی جذب شده را به چارچوب منتقل می‌کند، که منجر به افزایش شدت نشر می‌شود. این موضوع به‌ویژه در مورد حسگرهای مبتنی بر لاتنانید از اهمیت ویژه برخوردار است. در این گروه از چارچوب‌ها، فرایند از راه انتقال اوربیتال f-f که دارای قدرتی ضعیف در شدت فلورسانس است، صورت می‌گیرد و به همین دلیل برانگیختن آن‌ها به‌صورت مستقیم دشوار است. افزون‌براین، در مواقعی که حسگر از دو بخش مولکولی آنتن و گونه نشرکننده ساخته شده باشد، امکان دارد اثر آنتن به علت حضور یک مولکول آنالیت مختل شود، که در نتیجه خاموشی نشر حسگر رخ خواهد داد [۱۱]. بسته به میزان و نوع برهم‌کنش، هریک از سازوکارهای انتقال الکترون یا انتقال

1. The antenna effect

2. Turn-off responses



شکل ۷ (الف) طرحواره‌ای که نشان می‌دهد که اندازه حفره و محیط شیمیایی (رنگ: زرد/سبز = آب‌گریز، رنگ آبی/قرمز = آب‌دوست) چگونه می‌تواند بر حساسیت آنالیت تأثیر بگذارد و (ب) طرحواره‌ای که نشان می‌دهد که چگونه می‌توان اصلاحات پسااستتزی را در تولید حسگر چارچوب‌های فلز-آلی با در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های معین چارچوب-آنالیت به‌کاربرد. (بازنشر از مرجع [۱۱]، با مجوز از Royal Society of Chemistry در سال ۲۰۲۰)

البته این مورد را نباید فراموش کرد که اگرچه چارچوب‌های فلز-آلی در بیشتر این عامل‌ها امتیاز بالاتری از سایر حسگرها می‌گیرند ولی عدم پایداری برخی از این ساختارها در آب موجب محدودیت شدید کاربرد آن‌ها شده است. حضور رطوبت در ساختار می‌تواند به‌طور چشمگیری مانع حساسیت و سرعت واکنش شود و حتی در برخی موارد به دلیل پیوند قوی با چارچوب، بهینگی مصرف انرژی در سامانه‌های تشخیصی را به خطر می‌اندازد. این عامل را می‌توان با طراحی پیونددهنده‌های آلی با گروه‌های آب‌گریز و یا به‌کارگیری فلزها با ظرفیت بالا بهبود بخشید که منجر به افزایش ظرفیت سنجش چارچوب‌ها در محیط آبی می‌شود [۳۴].

کاربردهای حسگرهای چارچوب فلز-آلی

کارآیی هر ماده‌ای به ویژگی ساختاری آن بستگی دارد، که به‌طور مستقیم بر چگونگی رفتار مولکول‌های مهمان

قله نشری جدید می‌تواند یک مسیر مطمئن‌تر و با کارآمدی بیشتر باشد.

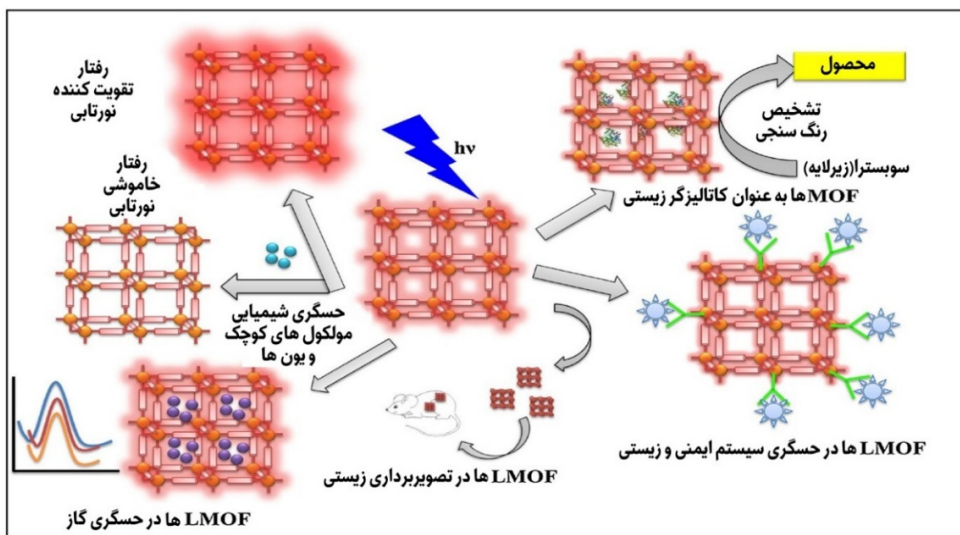
در مواردی که گونه نشردهنده در فرایند برهم‌کنش با مهمان مشارکت دارد، نیز ممکن است تغییرها در شدت لومینسانس رخ دهد. این مشاهده‌ها در چارچوب‌های حاوی فلزهای لاتنانیدی دیده می‌شود. لیگاندهای آلی انرژی را به HOMO کاتیون‌های لاتنانید منتقل می‌کنند. هنگامی که لیگاندهای آلی با هر یک از مولکول‌های مهمان ورودی برهم‌کنش ایجاد کنند، ماهیت این برهم‌کنش به‌طور مستقیم با تغییر در شدت نشر یون‌های لاتنانیدی به‌صورت تقویت و یا کاهش شدت فلئوئورسانس نشان داده می‌شود [۳۲].

برتری چارچوب‌های فلز-آلی به‌عنوان حسگر

چارچوب‌های فلز-آلی ساختاری متخلخل دارند و این ویژگی می‌تواند چندین مزیت نسبت به سایر حسگرهای شیمیایی قدیمی به همراه داشته باشد. چارچوب‌های متخلخل را می‌توان به‌گونه‌ای تنظیم کرد که مولکول‌های مهمان در درون حفره‌های چارچوب قرار گیرند تا انواع متفاوت سازوکارهای حسگری قابل اجرا شوند [۱۷]. جذب مولکول مهمان در داخل حفره‌ها نه تنها موجب افزایش تعاملات مهمان-میزبان می‌شود، بلکه می‌تواند منجر به تشخیص حساس و انتخابی مولکول مهمان شود. واکنش‌های حسگری با تنظیم اندازه منفذها و محیط شیمیایی حفره‌های چارچوب‌ها (مانند آب‌دوستی/آب‌گریزی، قطبش‌پذیری و غیره) قابل واپایش هستند. افزون‌براین، ویژگی فلئوئورسانس این نوع حسگر را می‌توان با اصلاحات پسااستتزی مانند بارگیری یک گونه قابل نشر یا افزودن گروه‌های عاملی برای پیوند با آنالیت موردنظر ارتقا بخشید (شکل ۷) [۳۳].

برای تشخیص گازها، بخارها و سموم دفع آفات به کارگرفته شوند که سیگنال مشاهده شده از این چارچوبها تا حد زیادی به ظرفیت جذب آن‌ها بستگی دارد. حسگرهای چارچوب فلز-آلی به عنوان ابزاری توانمند برای شناسایی مولکولهای زیستی مانند آنزیمها، اسیدهای نوکلئیک، اندازه گیری غلظت گلوکز خون نیز استفاده می‌شوند. امروزه این گروه از ترکیبهای متخلخل در پژوهش‌ها و کاربردهای متنوعی مانند علوم پزشکی، صنایع شیمیایی، صنایع غذایی، تولید فراورده‌های دارویی، بهداشتی و غیره به کارگرفته می‌شوند (شکل ۸) [۱۶].

ورودی تأثیر می‌گذارد. همان‌طور که اشاره شد، تخلخل دائمی چارچوبهای فلز-آلی بیشتر به عنوان بستر قدرتمندی برای جذب برگشت پذیر و آزاد شدن مولکولهای مهمان عمل می‌کند. بنابراین، حسگرهای برپایه چارچوبهای فلز-آلی می‌توانند قابل بازیافت و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشند. این نوع حسگرها در بسیاری از برنامه‌های کاربردی از جمله تشخیص یونهای فلزی، مواد منفجره، ترکیبهای آلی فرار و همچنین، تشخیص متغیرهای فیزیکی مانند pH و دما توسط پژوهشگران متفاوت بررسی شده‌اند. افزون بر این، بسیاری از چارچوبهای فلز-آلی می‌توانند به طور مستقیم



شکل ۸ طرحواره نمایش کاربردهای چارچوبهای فلز-آلی در حسگری مولکولهای گازی، مولکولهای کوچک، یونها،

زیست کاتالیستها، تصویربرداری زیستی و حسگری ایمنی/زیستی

(بازنشر از مرجع [۱۶] با مجوز از Elsevier در سال ۲۰۲۰)

صورت گرفته است. یکی از مهم‌ترین نکته‌ها در کاربرد حسگرهای چارچوب فلز-آلی، آزمون حساسیت پذیری این چارچوبها در مواجهه با آلاینده موردنظر است. حسگرهایی که زمان پاسخ گویی کم و گزینش پذیری بالایی داشته باشند، در تشخیص یونهای فلزی با مقادیر بسیار کم کاربرد زیادی

یونهای فلزی

در دهه‌های اخیر، مطالعه بسیاری بر حسگرهای برپایه چارچوبهای فلز-آلی برای سنجش کاتیونهای فلزی متفاوت مانند آهن [۳۵]، مس [۳۶]، کروم [۳۷]، نقره [۳۸] و جیوه [۳۹] برپایه تعامل بین مولکول مهمان و چارچوب

NH_2 برپایه برهم‌کنش یون‌های آهن(III) با گروه‌های عاملی آمینی و آزینی موجود بر لیگاندهای آلی در سطح حفره‌های چارچوب صورت می‌گیرد که نتیجه آن ایجاد تغییر رنگ از زرد به قهوه‌ای و کاهش شدت فلوئورسانس است [۴۳].

مولکول‌های آلی فرار

مولکول‌های آلی فرار بیشتر به‌عنوان حلال در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی به‌کارگرفته می‌شوند و سمی بودن بخارهای این مولکول‌ها منجر به ایجاد مشکل‌های زیست‌محیطی شدید می‌شود. همچنین، این ترکیب‌ها می‌توانند در تغییرهای آب و هوایی و تخریب لایه ازن نقش داشته باشند. مولکول‌های آلی فرار قابل تقسیم به دو گروه، هیدروکربن‌های آلیفاتیک و هیدروکربن‌های آروماتیک هستند. هیدروکربن‌های آلیفاتیک مانند الکل‌ها، آلدهیدها و کتون‌ها خیلی سریع تبخیر می‌شوند. از این رو، به‌کارگیری یک حسگر کارآمد با حساسیت بالا برای شناسایی دقیق و سریع این مولکول‌ها لازم است. در صورتی که سنجش ترکیبات آروماتیک مانند بنزن با این نوع حسگرها فرایندی پیچیده است؛ زیرا ممانعت فضایی ساختاری آن‌ها منجر به مهار فرایند لومینسانس می‌شود. البته به‌کارگیری گروه‌های عاملی مانند گروه‌های آمینی در ساختار حسگر چارچوب‌های فلز-آلی به تسریع شناسایی این نوع آنالیت‌ها می‌انجامد [۴۴]. سازوکارهای تشخیص مولکول‌های آلی فرار با حسگر چارچوب فلز-آلی را می‌توان از راه تشکیل پیوند غیرکووالانسی، تعامل پیوند هیدروژنی، فرایندهای مبتنی بر نشر، مفاهیم اسید و باز لوئیس و تعامل بین میزبان و مهمان توضیح داد [۴۵]. در ادامه مثال‌هایی از مولکول‌های آلی فرار به همراه حسگر ساخته شده برای تشخیص این مولکول‌ها آورده شده است.

برای مثال، فرمالدئید (HCHO) یک گاز بی‌رنگ و سمی است و به‌عنوان نگهدارنده در صنعت رنگ و رزین کاربرد

خواهد داشت [۴۰]. برای نمونه، شدت فلوئورسانس چارچوب فلز-آلی [$\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$] با یون‌های روی(II) در مقایسه با یون‌های فلزی دیگر مانند Pb^{2+} ، Cd^{2+} ، Al^{3+} ، Ni^{2+} ، As^{3+} ، Cu^{2+} ، Mn^{2+} و Fe^{3+} در کم‌تر از ۱ دقیقه افزایش یافت. این پاسخ سریع می‌تواند به این واقعیت مربوط باشد که یون‌های Zn^{2+} به سرعت در کانال‌های این چارچوب پخش می‌شوند و با لیگاندهای آلی در سطح منفذها برهم‌کنش می‌کنند [۴۱].

از ویژگی‌های جالب حسگرهای چارچوب‌های فلز-آلی می‌توان به قابلیت تشخیص چند نوع آنالیت با سازوکارهای متفاوت اشاره کرد. امروزه این نوع حسگرها به‌دلیل کاهش زمان تحلیل، با صرفه بودن و ایجاد برنامه‌های کاربردی مؤثر توجه بیشتری را به خود جلب کردند. در سال ۲۰۱۹، چارچوب فلز-آلی PCN-224 از نمک $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ لیگاند آلی مزو تترا (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین تهیه شد. پورفیرین‌ها به‌عنوان گروهی از ترکیب‌های آلی ماکروسیکل به‌دلیل ویژگی‌های الکترونیکی بی‌همتا، یک لیگاند عالی برای تهیه چارچوب‌های فلز-آلی به‌حساب می‌آید. این ترکیب‌ها حاوی حلقه‌های پیرول هستند که از راه پل‌های متین ($\text{CH}_2=$) به هم می‌پیوندند. آزمایش‌های فلوئورسانس این حسگر نشان داد که چارچوب PCN-224 می‌تواند به‌طور هم‌زمان کاتیون کادمیم و آنیون برم را از راه افزایش فلوئورسانس و حلال تتراهیدروفوران را از راه کاهش شدت فلوئورسانس تشخیص دهد [۴۲].

تعدادی از حسگرهای چارچوب فلز-آلی نه تنها تغییرهای شدت فلوئورسانس قابل مشاهده‌ای در حضور برخی یون‌های فلزی ویژه بروز می‌دهند، بلکه سبب ایجاد تغییر رنگ شدید در جریان تعامل مولکول مهمان با چارچوب می‌شوند که این موضوع خود موجب تسهیل شناسایی با چشم غیرمسلح می‌شود. برای مثال، فرایند شناسایی یون فلزی آهن (III) با حسگر چارچوب فلز-آلی TMU-17-

قطر حفره‌های بزرگ، بایستی انرژی بسیار زیادی را برای تعامل با مولکول‌های مواد منفجره صرف کنند. در صورتی که چارچوب‌های فلز-آلی دارای حفره‌های نانو به آسانی قادر به تعامل با مولکول‌های مواد منفجره هستند که این امر در نهایت منجر به تسهیل فرایند تشخیص می‌شود. مواد منفجره‌ای مانند ترکیب‌های نیترو آروماتیک به دلیل کمبود الکترون، اغلب خاموش کننده‌های فلوئورسانس هستند. سازوکارهای اصلی سنجش مبتنی بر چارچوب‌های فلز-آلی برای این ترکیب‌ها شامل انتقال انرژی الکترونی از گونه‌های غنی از الکترون به گونه‌های دارای کمبود الکترون، تعاملات π به π بین لیگاندها و مولکول مهمان مواد منفجره، محصورشدن مولکول‌های مهمان در منفذهای چارچوب و نشر این مولکول‌ها از مکان‌های اشباع نشده در ساختار چارچوب است [۵۰].

از آنجایی که اصلاح لیگاند با افزودن گروه‌های عاملی نقش اساسی در افزایش ظرفیت جذب مولکول میزبان دارد، در سال ۲۰۱۹ با به‌کارگیری نمک فلزی $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و لیگاند اکسیژن‌دهنده OBA دو چارچوب TMU-6 و TMU-59 (حاوی گروه متیل در مجاور گروه‌های آمینی) سنتز شد. بررسی حسگری این دو چارچوب نسبت به تعدادی از مواد منفجره مانند تری‌نیتروفلن $(TNP)^1$ ، تری‌نیتروتولون $(TNT)^2$ ، ۲،۴-دی‌نیتروتولون $(1,3-DNB)^3$ و ۳،۱-دی‌نیتروبنزن $(2,4-DNT)^4$ نشان داد که اثرات خاموشی فلوئورسانس ترکیب TNP برای هر دو چارچوب از سایر ترکیب‌ها بالاتر است. با بررسی‌های دقیق‌تر یافت شد که چارچوب TMU-59 یک کارایی استثنایی برای شناسایی ترکیب‌ها نیتروآروماتیک در مقایسه با TMU-6 دارد. قراردادن گروه‌های متیل در پیونددهنده ستونی موجب افزایش پایداری و تراکم الکترونی این چارچوب فلز-آلی و

دارد؛ ولی به‌دلیل مقاومت گرمایی پایین با گذشت زمان تبخیر می‌شود. استفاده گسترده از این گاز، آن را به یکی از مضرترین آلاینده‌های داخل بدن تبدیل کرده است. چارچوب ZIF-67 برای سنجش انتخابی فرمالدئید به‌کار گرفته شده است [۴۶]. همچنین، هیدروکربن‌های کلردار به‌عنوان یک حلال مهم آلی، در بسیاری از صنایع به‌طور گسترده‌ای به‌کار گرفته می‌شوند؛ ولی بیشتر آن‌ها مواد سرطان‌زا و جهش‌زا هستند. پس از جذب هیدروکربن‌های کلردار در پوست، آن‌ها به سامانه عصبی یا اندام‌های داخلی حمله می‌کنند و موجب مسمومیت می‌شوند. چارچوب فلز-آلی مبتنی بر کادمیم $Cd_3(L)(bbib)_6DMF$ برای سنجش بخار CCl_4 از راه سازوکار خاموشی کاربرد دارد [۴۷]. برای مثالی دیگر می‌توان از N و -N-دی‌متیل‌فرمامید نام برد که نه تنها برای ماده خام شیمیایی بلکه به‌عنوان یک حلال در صنعت بسیار به‌کار گرفته می‌شوند. در حال حاضر، متداول‌ترین روش برای تشخیص بخارهای DMF سنجش، فلوئورسانس است. چارچوب‌هایی برای سنجش این ترکیب به‌کار گرفته شده‌اند که از بین آن‌ها می‌توان به $[Eu_2L_3(H_2O)_4]_3DMF$ و $Cu_3Eu_2(PBA)_6(NO_3)_6H_2O$ اشاره کرد [۴۸ و ۴۹].

مواد منفجره

ادامه فعالیت‌های تروریستی در سرتاسر جهان خواستار توجه بیشتر به سمت توسعه روش‌های حساس و کارآمد برای کشف مواد منفجره است. از مهم‌ترین ویژگی‌های حسگرهای برپایه چارچوب فلز-آلی که منجر به تشخیص سریع مواد منفجره شده است، می‌توان به اندازه‌ی منفذهای چارچوب اشاره کرد. تغییر نشر لومینسانس ناشی از ورود مواد منفجره به درون حفرات چارچوب فلز-آلی به‌طور عمده به دو عامل ویژگی‌های شیمیایی ماده منفجره و ماهیت منفذهای موجود در چارچوب میزبان بستگی دارد. به‌عنوان مثال، چارچوب‌های فلز-آلی که دارای حفره‌های میکرومتخلخل هستند، به‌دلیل

1. Trinitrophenol (TNP)

2. Trinitrotoluene (TNT)

3. 2,4-Dinitrotoluene (DNT)

4. 1,3- Dinitrobenzene (DNB)

pH

تعدادی از حسگرهای مبتنی بر چارچوب های فلز-آلی که برای سلول ها غیرمخرب هستند، می توانند به سرعت تغییرهای جزئی pH در محیط های زیستی را واپایش کنند. تاکنون چارچوب های فلز-آلی حاوی لیگاندهای پورفیرینی و یا لیگاندهای دارای گروه های عاملی آمینی به دلیل پایداری ساختاری بالا برای تشخیص pH استفاده شده اند. در این حسگرها تغییرهای شدت فلوروسانس متناسب با تغییرهای pH است [۱۱]. برای مثال، چارچوب های فلز-آلی $Zr_3(m_3- [FITC@Zr_6O_4(OH)_4(amino- OH)_4(OH)_4(tcpp)] tpdc)$ توانایی پاسخگویی به pH در گستره اسیدی دارند [۵۴ تا ۵۶]. همچنین، به تازگی یک چارچوب فلز-آلی از یون های لانتانیدی Tb^{3+} ، حلال DMF و $1,10$ - فنانترویلین به عنوان یک ماده حساس به H^+ ساخته شد. DMF از دو بخش دهنده و گیرنده الکترونی تشکیل شده که به طور ویژه مستعد تولید انتقال بار درون مولکولی است و از طرف دیگر $1,10$ - فنانترویلین از راه کوئوردینه شدن با مولکول های آب می تواند خاموشی فلوروسانس ناشی از یون های تربیم را کاهش دهد. این چارچوب فلز-آلی در pH های اسیدی شدت فلوروسانس را افزایش می دهد [۵۷].

رطوبت

همان طور که گفته شد، در طراحی حسگرهای چارچوب های فلز-آلی برای سنجش آنالیت ها، پایداری چارچوب عامل مهمی است که باید مورد توجه قرار گیرد. تعداد زیادی از چارچوب های فلز-آلی از نظر گرمایی مقاوم هستند؛ اما برخی از چارچوب های گزارش شده نسبت به آب یا رطوبت حساس هستند، که کاربردهای آن ها را در محیط های مرطوب یا آبی محدود می کند. ژو^۲ و همکارانش نشان داده اند که با پیوند قوی بین کاتیون زیرکونیوم (اسید سخت) و آنیون های کربوکسیلاتی (باز سخت)، می توان چارچوب های فلز-آلی را با پایداری بالا از

همچنین، به حداکثر رساندن تعامل بین مهمان و میزبان با ارایه سازوکارهای جذب چندگانه مانند پیوندهای هیدروژنی و تعامل $\pi-\pi$ شده است. همچنین، پایداری این حسگر در مجاور آب از مزایای دیگر افزودن گروه های متیل به چارچوب فلز-آلی بود. گروه های متیل در برابر حملات مولکول های آب بسیار مقاوم هستند و حضور این گروه از مراکز فلزی چارچوب نگهداری می کند [۵۱]. در پژوهش دیگر، یک چارچوب سه بعدی فلوروسنت با فرمول $Ti_6(\mu_3-O)_6(\mu_2-OH)_6(BTCA)_2(DMF)_2$ به روش سولوگرمایی گزارش شد. اتم های نیتروژن در لیگاند تترافیل آمین به عنوان مراکز حساس برای تشخیص حضور کاتیون های آهن و ترکیبات نیتروآروماتیک فعالیت کردند. پژوهشگران عقیده دارند، هر دو سازوکار انتقال انرژی و انتقال الکترون بین چارچوب و آنالیت مسئول پدیده حسگری در این مطالعه بوده است [۵۲]. همچنین، در سال ۲۰۲۰ به منظور بررسی تأثیر یون های فلزی بر فلوروسانس، هزرا^۱ و همکارانش دو چارچوب با فرمول های $Mn@MOF$ و $Cd@MOF$ را ارایه کردند. هر دو چارچوب نسبت به ماده منفجره TNP با کاهش شدت فلوروسانس حساس بودند. نتیجه ها نشان داد که ترکیب $Cd@MOF$ (d^{10}) در مقایسه با ترکیب $Mn@MOF$ (d^5) نسبت به ماده منفجره از حساسیت و پایداری شیمیایی بالایی برخوردار است. یون های فلزی حاوی d^{10} می توانند نشر مبتنی بر پیونددهنده های آلی را افزایش دهند. همچنین، این حسگر می تواند TNP را از بسترهای متفاوت زیست محیطی (خاک و آب) که از مناطق متنوع بنگال غربی (ایالتی در شرق هند) جمع آوری شده بود، به طور مؤثر تشخیص دهد. در واقع چارچوب $Cd@MOF$ به عنوان یک حسگر جهانی برای تشخیص آسان و فوری TNP در نمونه های محیطی متفاوت شناخته شد [۵۳].

1. Hazra

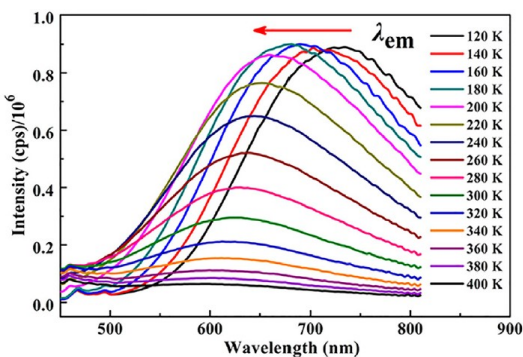
2. Zhou

نظر گرمایی و شیمیایی طراحی و تهیه کرد و برای کاربردهای حسگری رطوبت مورد استفاده قرار داد [۱۱]. برای مثال، تادا^۱ و همکارانش یک حسگر گازی متشکل از فیلم (BTC) Cu-BTC = بنزن-۵،۳،۱-تری کربوکسیلات) را برای نظارت انتخابی و برگشت پذیر آب در گازهای صنعتی بررسی کردند. رنگ Cu-BTC با جذب آب از آبی پر رنگ به آبی روشن تغییر می یابد. حد تشخیص Cu-BTC 40 ppbv و زمان پاسخ برای نمونه گازی حاوی ۲،۵ ppmv آب ۲۳ ثانیه بود. افزون بر این، نوع گاز صنعتی بر حساسیت تأثیر نمی گذارد. بنابراین، حسگر Cu-BTC برای ردیابی آب در گازهای متفاوت صنعتی کاربرد دارد [۵۸].

دما

اندازه گیری صحیح دما به عنوان یک عامل فیزیکی، اهمیت زیادی در زندگی دارد. هنگامی که با دماسنج های تماسی سنتی قیاس می شود، روش دماسنجی مبتنی بر فلورسانس با توجه به ویژگی های متمایز آن ها، شامل زمان پاسخ سریع، حساسیت بالا، دقت بالا حتی در شرایط نوسان با میدان های الکترومغناطیسی، نظر پژوهشگران بسیاری را به خود جلب کرده است [۳۸]. به طور کلی حسگرهای چارچوب های فلز-آلی حساس به دما به دو گروه تقسیم می شوند. گروه اول شامل حسگرهایی هستند که از یون های فلزی d^0 و یا d^{10} تشکیل شده اند و در آن ها افزایش/کاهش شدت فلورسانس با تغییرهای دما برپایه انتقالات بار بین لیگاند و فلز هدایت می شوند. برای نمونه، شدت فلورسانس چارچوب فلز-آلی $Zn_2(TCPE) = TCPE$ تتراکیس (۴- کربوکسی فنیل) اتیلن) با افزایش دما کاهش می یابد [۲۷].

گروه دوم مربوط به حسگرهای چارچوب های فلز-آلی مبتنی بر لانتانیدها می شود که در آن ها تغییرهای رنگ سنجی همراه با تغییر دما با توجه به فرایندهای انتقال انرژی رخ می دهد. هاسگاوا^۲ و همکارانش یک چارچوب فلز-آلی مبتنی بر مخلوطی از فلزهای لانتانید با فرمول



شکل ۹ طیف های نشری وابسته به دما از ۱۲۰ K تا ۴۰۰ K در طول موج برانگیخته ۳۳۳ نانومتر (بازنشر از مرجع [۱۶] با مجوز از Elsevier در سال ۲۰۲۰)

نتیجه گیری

تولید انبوه چارچوب های فلز-آلی مانند شرایط تهیه و هزینه واکنشگرها، مانع تحقق استفاده وسیع از این ترکیبها شده اند. بنابراین، پیشبرد و تولید شیوه نامه های تهیه شده با روش های سبزتر (در راستای حفظ محیط زیست) و/یا استفاده از واکنشگرهای ارزان تر بدون ایجاد اختلال در ویژگی های ترکیب مورد نظر، یک چالش فعال در این زمینه بوده که در سال های اخیر توجه پژوهشگران بسیاری را به خود جلب کرده است. ترکیب کردن چارچوب های فلز-آلی با سایر مواد پیشرفته، مانند نقاط کوانتومی، لایه های دو بعدی گرافن اکسید، نانوساختارهای فلزی و ... به پژوهشگران امکان می دهد تا بهترین ویژگی های هر دو ماده را تقویت کنند و دستگاه های جدید با توان عملیاتی بالا بسازند. از آنجایی که توانایی پژوهشگران در طراحی منطقی حسگرهای کوئوردیناسیونی برای برنامه های هدفمند در حال پیشرفت است، انتظار می رود این موارد جدید نتیجه های قابل قبولی را به بار آورد.

توانایی بهره برداری از انواع متفاوت فرایندهای فتولومینسانس و همچنین، امکان تنظیم دقیق ویژگی های الکترونی و سطح حفره های برای دستیابی به ویژگی حسگری مورد نظر، موجب شده که چارچوب های فلز-آلی در زمره پیشتازان عرصه تولید مواد لازم برای کاربردهای حسگری قرار گیرند. دو موضوع اصلی که این جنبه از شیمی چارچوب های فلز-آلی را تبدیل به یک زمینه به سرعت در حال پیشرفت و تکامل کرده است، طیف گسترده اجزای سازنده قابل انتخاب اعم از کاتیون های فلزی و لیگاندهای متفاوت با گروه های عاملی متفاوت و رویکردهای موجود برای شناسایی مولکول مهمان به دلیل دانش به دست آمده از بانک اطلاعاتی ترکیبها، کشف شده است. همچنین، هنوز تلاش های بیشتری لازم است تا برخی ویژگی های این مواد مانند حساسیت، گزینش پذیری، زمان واکنش، پایداری، و قابلیت استفاده ی چندباره بهینه شوند. چالش های ناشی از

مراجع

- [1] Kuppler, R.J.; Timmons, D.J.; Fang, Q.R.; Li, J.R.; Makal, T.A.; Young, M.D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.C.; Coord. Chem. Rev. 253, 3042-3066, 2009.
- [2] Pandey, S.K.; Kim, K.-H.; Tang, K.T.; Trends Anal. Chem. 32, 87-99, 2012.
- [3] Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M.; Nature 402, 276-279, 1999.
- [4] Besheli, M.E.; Rahimi, R.; Farahani, Y.D.; Safarifard, V.; Inorg. Chim. Acta 495, 118956, 2019.
- [5] Yu, Q.; Li, Z.; Cao, Q.; Qu, S.; Jia, Q.; Trends Anal. Chem., 115939, 2020.
- [6] Eddaoudi, M.; Moler, D.B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T.M.; O'keeffe, M.; Yaghi, O.M.; Acc. Chem. Res. 34, 319-330, 2001.
- [7] Allendorf, M.; Bauer, C.; Bhakta, R.; Houk, R.; Chem. Soc. Rev. 38, 1330-1352, 2009.
- [8] Zou, R.; Abdel-Fattah, A.I.; Xu, H.; Zhao, Y.; Hickmott, D.D.; CrystEngComm 12, 1337-1353, 2010.
- [9] Zhang, Y.; Yuan, S.; Day, G.; Wang, X.; Yang, X.; Zhou, H.-C.; Coord. Chem. Rev. 354, 28-45, 2018.
- [10] Bao, Z.; Chang, G.; Xing, H.; Krishna, R.; Ren, Q.; Chen, B.; Energy Environ. Sci., 9, 3612-3641, 2016.
- [11] Lustig, W.P.; Mukherjee, S.; Rudd, N.D.; Desai, A.V.; Li, J.; Ghosh, S.K.; Chem. Soc. Rev. 46, 3242-3285, 2017.
- [12] Kumar, P.; Deep, A.; Kim, K.H.; Trends Anal. Chem. 73, 39-53, 2015.
- [13] Burnett, B.J.; Barron, P.M.; Choe, W.; CrystEngComm 14, 3839-3846, 2012.
- [14] Kazemi, S.; Safarifard, V.; Polyhedron 154, 236-251, 2018.
- [15] O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M.; Chem. Rev. 112, 675-702, 2012.

- [16] Kukkar, D.; Vellingiri, K.; Kim, K. H.; Deep, A.; *Sens. Actuator B-Chem.* 273, 1346-1370, 2018.
- [17] Amini, A.; Kazemi, S.; Safarifard, V.; *Polyhedron* 114260, 2019.
- [18] Chen, W.; Wang, J. Y.; Chen, C.; Yue, Q.; Yuan, H. M.; Chen, J. S.; Wang, S. N.; *Inorganic Chemistry* 42, 944-946, 2003.
- [19] Zhao, Y.; Li, D.; *J. Mater. Chem. C* 8(1), 278-286, 2020.
- [20] Cui, Y.; Zhu, F.; Chen, B.; Qian, G.; *Chem. Comm.* 51, 7420-7431, 2015.
- [21] Pal, S.; Bharadwaj, P.K.; *Cryst. Growth Des.* 16, 5852-5858, 2016.
- [22] Howarth, A.J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T.C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; *Nat. Rev. Mater.* 1, 1-15, 2016.
- [23] Yang, C.; Kaipa, U.; Mather, Q.Z.; Wang, X.; Nesterov, V.; Venero, A.F.; Omary, M.A.; *J. Am. Chem. Soc.* 133, 18094-18097, 2011.
- [24] Denny, M.S.; Moreton, J.C.; Benz, L.; Cohen, S.M.; *Nat. Rev. Mater.* 1, 1-17, 2016.
- [25] Daly, B.; Ling, J.; De Silva, A.P.; *Chem. Soc. Rev.* 44, 4203-4211, 2015.
- [26] Chen, Y.Z.; Jiang, H.L.; *Chem. Mater.* 28, 6698-6704, 2016.
- [27] Shustova, N.B.; Cozzolino, A.F.; Reineke, S.; Baldo, M.; Dincă, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 135, 13326-13329, 2013.
- [28] Wang, B.; Lv, X.L.; Feng, D.; Xie, L.H.; Zhang, J.; Li, M.; Xie, Y.; Li, J.R.; Zhou, H.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 6204-6216, 2016.
- [29] Lakowicz, J.R. (Ed.); "Principles of Fluorescence Spectroscopy", Springer US, Boston, 2006.
- [30] Lin, S.H.; Xiao, W.Z.; Dietz, W.; *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* 47, 3698-3706, 1993.
- [31] S.W. Thomas, G.D. Joly, T.M. Swager, *Chem. Rev.*, 107, 1339-1386, 2007.
- [32] Moore, E.G.; Samuel, A.P.; Raymond, K.N.; *Acc. Chem. Res.* 42, 542-552, 2009.
- [33] Hu, Z.; Deibert, B.J.; Li, J.; *Chem. Soc. Rev.* 43, 5815-584, 2014.
- [34] Pramanik, S.; Zheng, C.; Zhang, X.; Emge, T.J.; Li, J.; *J. Am. Chem. Soc.* 133, 4153-4155, 2011.
- [35] Jia, P.; Wang, Z.; Zhang, Y.; Zhang, D.; Gao, W.; Su, Y.; Li, Y.; Yang, C.; *Spectrochim. Acta A* 230, 118084, 2020.
- [36] Zhou, X.; Guo, X.; Liu, L.; Zhai, H.; Meng, Q.; Shi, Z.; Tai, X.; *RSC Adv.* 10, 4817-4824, 2020.
- [37] ZHANG, Y.; Jiexiang, L.; Xiaohan, W.; Wenquan, T.; Zhuo, L.; *Anal. Chim. Acta*, 2020.
- [38] Ge, K.M.; Wang, D.; Xu, Z.J.; Chu, R.Q.; *J. Mol. Struct.* 1208, 127862, 2020.
- [39] Qiao, Y.; Guo, J.; Li, D.; Li, H.; Xue, X.; Jiang, W.; Che, G.; Guan, W.; *J. Solid State Chem.* 290(3), 121610, 2020.
- [40] Moradi, E.; Rahimi, R.; Safarifard, V.; *Polyhedron* 159, 251-258, 2019.
- [41] Shayegan, H.; Farahani, Y.D.; Safarifard, V.; *J. Solid State Chem.* 279, 12096, 2019.
- [42] Moradi, E.; Rahimi, R.; Farahani, Y.D.; Safarifard, V.; *J. Solid State Chem.*, 282, 121103, 2020.
- [43] Farahani, Y.D.; Safarifard, V.; *J. Solid State Chem.* 270, 428-435, 2019.
- [44] Farahani, Y.D.; Safarifard, V.; *J. Solid State Chem.* 275, 131-140, 2019.
- [45] Khezerloo, E.; Mousavi-khoshdel, S.; Safarifard, V.; *Polyhedron* 166, 166-174, 2019.
- [46] Chen, E.X.; Yang, H.; Zhang, J.; *Inorg. Chem.* 53, 5411-5413, 2014.
- [47] Yi, F.Y.; Wang, S.C.; Gu, M.; Zheng, J.Q.; Han, L.; *J. Mater. Chem. C*, 6, 2010-2018, 2018.
- [48] Li, Y.; Zhang, S.; Song, D.; *Angew. Chem.* 125, 738-741, 2013.
- [49] Yi, F.Y.; Chen, J.; Wang, S.C.; Gu, M.; Han, L.; *Chem. Comm.* 54, 8233-8236, 2018.
- [50] Xu, H.; Liu, F.; Cui, Y.; Chen, B.; Qian, G.; *Chem. Comm.* 47, 3153-3155, 2011.
- [51] Tarasi, S.; Tehrani, A.A.; Morsali, A.; *Sens. Actuator B-Chem.* 305, 127341, 2020.
- [52] Zhong, F.; Zhang, X.; Zheng, C.; Xu, H.; Gao, J.; Xu, S.; *J. Solid State Chem.* 288, 121391, 2020.
- [53] Hazra, A.; Bej, S.; Mondal, A.; Murmu, N.C.; Banerjee, P.; *ACS Omega* 5, 15949-15961, 2020.
- [54] Deibert, B.J.; Li, J.; *Chem. Comm.* 50, 9636-9639, 2014.

- [55] Cui, J.; Gao, N.; Wang, C.; Zhu, W.; Li, J.; Wang, H.; Seidel, P.; Ravoo, B.J.; Li, G.; *Nanoscale* 6(20), 11995-12001, 2014.
- [56] Yi, F.Y.; Wang, Y.; Li, J.P.; Wu, D.; Lan, Y.Q.; Sun, Z.M.; *Mater. Horiz.* 2, 245-251, 2015.
- [57] Qi, Z.; Chen, Y.; *Biosens. Bioelectron.* 87, 236-241, 2017.
- [58] Ohira, S.I.; Miki, Y.; Matsuzaki, T.; Nakamura, N.; Sato, Y.K.; Hirose, Y.; Toda, K.; *Anal. Chim. Acta*, 886, 188-193, 2015.
- [59] Yi, F.Y.; Chen, D.; Wu, M.K.; Han, L.; Jiang, H.L.; *ChemPlusChem* 81, 675-690, 2016.
- [60] Li, Y.; *Polyhedron* 179, 114413, 2020.
- [61] Miyata, K.; Konno, Y.; Nakanishi, T.; Kobayashi, A.; Kato, M.; Fushimi, K.; Hasegawa, Y.; *Angew. Chem. International Edition* 52, 6413-6416, 2013.
- [62] Zhang, R.C.; Wang, J.J.; Zhang, J.C.; Wang, M.Q.; Sun, M.; Ding, F.; Zhang, D.J.; An, Y.L.; *Inorg. Chem.* 55, 7556-7563, 2016.

Application of nanoporous metal-organic frameworks as chemical sensors

Bahar Jeyhoon¹, Yeganeh Davoudabadi Farahani², Vahid Safarifard^{3,*}

1. Ph.D Student of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
2. M.Sc. in Nanochemistry, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Abstract: With the growth of the human population, the increasing activities of factories, and subsequently increasing the emission of environmental pollutants in the air, the rapid measurement of these pollutants in different environments is essential more than ever. Sensors based on metal-organic frameworks have surpassed other chemical sensors in terms of construction cost, simplicity of the method, short response time, and good reversibility, and have been able to obtain a special place in the detection of toxic and hazardous pollutants. These nanoporous compounds, which are formed by the connection of metal centers and organic ligands through coordination bonding, have gathered the attention of many researchers due to their high chemical and thermal stability. The utilization of different aspects of the new synthetic and structural of this systems has led to a diverse success in the field of chemical and physical properties, many of which are unprecedented. Metal-organic frameworks have shown promising horizon in sensing applications due to having unique properties such as large sizes of cavities, high surface area, selected adsorption of small molecules and optical responses in the presence of guest molecules. In this article, we investigated the principles of the design of organic metal-framework sensors and the sensing mechanisms of these compounds.

Keywords: Metal-organic frameworks, Nanoporous, Sensor, Detection, Environment