A research entitled :

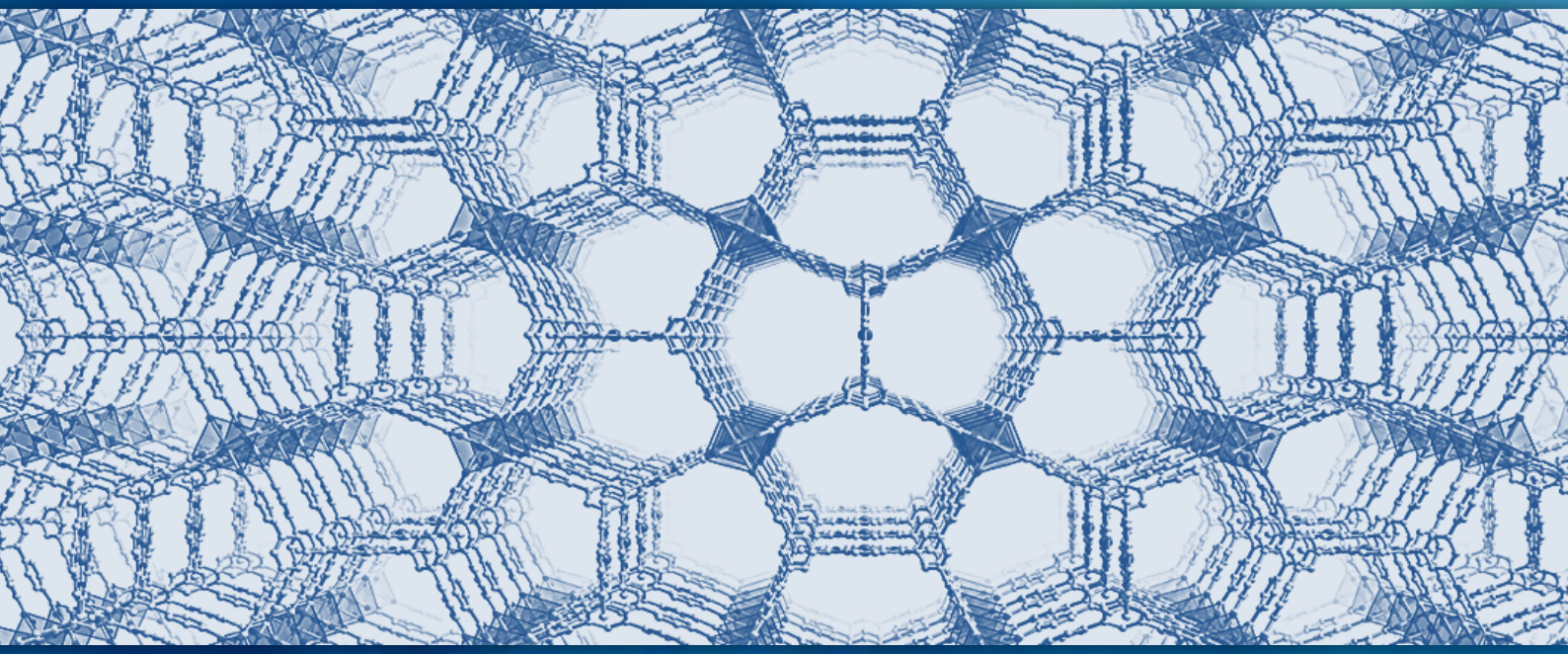
Syrian Arabe Republic

Ministry of Education

The National Center For The Distinguished

Metal organic frameworks…

A promising material for saving the environment



2015_2016

Metal_Organic Frameworks

الأطر المعدنية العضوية .. مواد واعدة لحماية البيئة

تقديم الطالبة : أماني شيخاني

تاريخ : .....

ملخص

يقدم هذا البحث دراسة لبنية و خواص الأطر المعدنية العضوية بوصفها مواد امتزازية ذات قدرة عالية على امتزاز الغازات بفضل خواصها الفريدة ، ومن ثم دراسة تطبيقاتها البيئية في مجال التقاط غاز CO_2 ، وتخزين غاز الهيدروجين H_2 كمصدر نظيف للطاقة ،اعتماداً على تلك الخواص ، و بالتالي التوصل لإمكانية استخدامها كمواد واعدة لحماية البيئة

.....

....

المقدمــــــــــــــــــــــة:

تعـد كيميـاء المـواد مـن بـين اتجاهـات العلـوم العالميـة الحديثـة المتعـددة الاختصاصـات، والـتي تـزداد أهميتهـا بشـكل متسـارع وبخاصـة في الـدول المتقدمة و الواعدة في المستقبل، حيث يتم من خلالها الحصول على مواد جديدة بخصائص مميزة وفريدة تسهم في تطوير الصناعات الحديثة و إيجاد الحلول للعديد من المشكلات العالمية .

ولعل أبرز هذه المشكلات و التي تستوجب إيجاد حلول سريعة: المشكلات البيئية و التدهور البيئي الذي يعاني منه كوكب الأرض ، و لاسيما ظاهرة الاحتبـاس الحـراري و التغـير المنـاخي ; فحسـب الإحصـاءات الأخـيرة للباحثين ، وُجد أن أكثر من ثلث القطب الشمالي قد ذاب بالفعل بسبب الطريقة التي غيرنا بها الغلاف الجوي من خلال انبعاث أطنان من غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 وغيره من غازات الاحتباس الحراري ، بالإضافة إلى الحاجة لإيجاد مصادر للطاقة البديلة و النظيفة، وغيرها من التحديات التي تواجه البشرية ، مما أدى لظهور الحاجة الملحة للبحث عن مواد لها القدرة على التعامـل مـع هـذه التحـديات الـتي تشـكل تهديـدات كـبيرة للمنـاخ و النظام البيئي الذي يشكل بدوره محور استقرار الإنسان و الكائنات الحية الأخرى على الأرض.

لقـد دأب العلمـاء و البـاحثون على تطوير مواد كيميائيـة لهـا القـدرة على الحـد مـن زيادة كميات غـازات الاحتبـاس الحـراري، وشـهد العقـد السـابق اهتماماً بحثياً متزايـداً سعياً إلى تطوير مواد جديدة ذات قدرة عالية على أسـر و التقـاط هـذه الغـازات ، و المسـاعدة في تخزين الغـازات المسـتخدمة كوقود بديل و نظيف مثل غازي الهيدروجين و الميتان....

وحديثاً ، توصل الباحثون إلى ابتكار مواد بلورية ذات مسامية عالية، وهي تشكل حالياً مجالاً مهماً للبحث، حيث تجري الدراسات على إمكانية توظيفها كمواد قادرة على تخزين الغازات من أجل استخدامها للحصول على الطاقة النظيفة ، و التقاط غازات الاحتباس الحراري و أهمها غاز ثنائي أكسيد الكربون قبل وصوله إلى الغلاف الجوي، وقدرة تفوق قدرة المواد المستخدمة حالياً ، تدعى هذه المواد ب" الأطر المعنية العضوية Metal_Organic Frameworks "

و برزت أهمية هذه المواد من خلال العدد الهائل من الأوراق البحثية التي نشرت عن إمكانياتها الكبيرة الناتجة من الجمع بين خواص المواد العضوية و اللاعضوية بالإضافة للمسامية العالية.

وقد تم التنويه إلى الاحتمالات اللامتناهية للتحكم بخواص و وظائف الأطر المعدنية العضوية من خلال القدرة على تكييف مكوناتها العضوية و اللاعضوية وفقاً للوظيفة المطلوبة لها، مما لفت نظر الباحثين في مجال حماية البيئة إلى إمكانيات هذه المواد ، **وأصبح السؤال التالي عالقاً في أذهانهم: هل تشكل الأطر المعدنية العضوية أملا واعدا في حل المشكلات البيئية التي يواجهها كوكب الأرض ؟؟؟؟ و كيف يمكننا الاستفادة من خواصها في تحقيق هذه الغاية ؟؟؟؟....، إن هذا ما يجعل من هذه المواد و تطبيقاتها من أجل إنقاذ البيئة موضوعاً يستحق البحث فيه .....**

الباب الأول : البنية و الخواص .....

الفصل الأول: بنية الأطر المعدنية العضوية :

تعد الأطر المعدنية العضوية من المواد الصلبة المسامية "وهي مواد تتميز بوجود مسام أو قنوات في هيكلها ، و تكون هذه المسام ذات أبعاد كافية لتسمح باستضافة جزيئات أخرى و انتشارها عبرها ، معظم المواد المسامية تتراوح مساميتها بين 95 % _ 0.2 ، حيث يتم قياس مساميتها من النسبة بين حجم الفراغ الذي تشغله الجزيئات المستضافة ضمن هيكل المادة المسامية إلى الحجم الكلي الذي تشغله المادة بحد ذاتها،"[1] [١] وقد جذبت المواد المسامية الصلبة الانتباه بسبب قابليتها للاستخدام على نطاق واسع في العديد من التطبيقات ، مثل حساسات أو مواد لفصل أو لحجز الجزيئات المستضافة .

"يمكن تقسيم المواد الصلبة المسامية إلى فئتين: المواد الصلبة المسامية الغير منتظمة (مثل البوليميرات العضوية) و التي تتصف بعشوائية هياكلها التي تحوي تجاويف و قنوات ذات أبعاد مختلفة ، وإن عدم وجود شكل أو هيكل محدد لهذه المواد يجعل توصيفها (تمثيلها) من أجل دراستها أمراً صعباً. أما النوع الثاني فهي المواد الصلبة المسامية ذات البنية المنتظمة ،وهي تتميز عن السابقة بأن هياكلها لها معالم واضحة من حيث الأبعاد و البنية وهذا يعطي إمكانية توصيفها بشكل لا بأس به باستخدام تقنيات مناسبة"[2] [١]

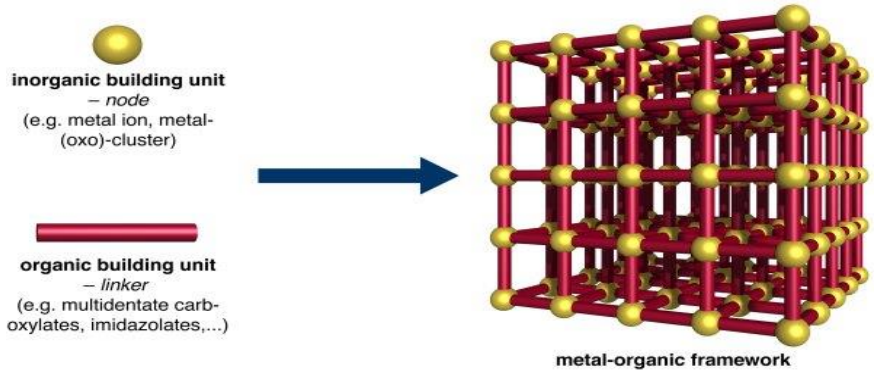
وقد ظهر شكل جديد من المواد التي تندرج ضمن فئة المواد الصلبة المسامية المنتظمة ، ففي تسعينيات القرن الماضي تمكن البروفيسور الأمريكي العربي الأصل " عمر ياغي Omar Yagi " من التوصل إلى هذه المواد التي أطلق عليها اسم الأطر المعدنية العضوية Metal_Organic Frameworks أو اختصارا MOFs ، وهي فئة جديدة من المواد الهجينة العضوية_ اللاعضوية المؤلفة من شبكات تناسقية غنية بالمسام، وتتألف من نوعين من الكتل البنائية :

---

[1] *Design, synthesis and applications of metal organic frameworks, by Moqing Hu ,Worcester Polytechnic Institute, September 2, 2011 ,page (12)* (معدل)

[2] نفس المصدر السابق , (معدل) ، صفحة *(9)*

"**المرتبطات** : جزيئات عضوية مانحة للإلكترونات ، وهي عبارة عن سلاسل من الكربون والهيدروجين مرتبطة بالأوكسجين أو النيتروجين التي تشكل الكاربوكسيلات أو الأمينات ، والتي تعد بدورها الأذرع النهائية التي ترتبط بها المرتبطات العضوية مع الأيون المعدني الموجب ،حيث يشكل **الجزء المعدني** من الهيكل النوع الثاني من الكتل البنائية لهذه المواد ، إذ تشكل الوحدات المعدنية و التي تدعى ب "وحدات البناء الثانوية (SBUs) Secondary Building Unit" القمم أو العقد بين المرتبطات العضوية ، وهي تتكون من موقع معدني أو أكثر مرتبط بالأوكسجين أو النيتروجين اللذان يشكلان صلة الوصل بينها وبين المرتبطات العضوية ، وتربط المرتبطات العضوية بين وحدات ال SBUsمنتجة هيكلا بشكل إطار يعطي تكراره شبكات متناسقة من هذه المواد"[٣][٢] .



الشكل (١) طريقة ارتباط العقد المعدنية مع المرتبطات العضوية مكونةً هيكل الأطر المعدنية العضوية

وإن ما يميز هذه المواد عن بقية المواد الصلبة المسامية هو أن أبعاد و هيكل القنوات يمكن ضبطها أثناء الاصطناع العضوي عبر تعديل البنية الجزيئية للمرتبطات العضوية ، كذلك يمكن تعديل خواص سطح القنوات من خلال إلحاق بدائل عضوية بالمرتبطات دون تغيير هيئة الإطار.

"ويتم تكوين هياكل الأطر المعدنية العضوية MOFs باصطناع المرتبطات العضوية المناسبة أولاً بشكل منفصل ثم إضافة هذه المرتبطات مع أحد مركبات الأملاح الذي يضم المعدن المناسب إلى المذيب (غالباً يكون الماء) وتسخينها لبضعة ساعات أو أيام ، فخلال عملية التسخين يحدث الارتباط بين المواد العضوية وأيونات المعدن ،إذ تتمتع هذه المواد بخاصية التجميع الذاتي (Self-Assembly)، وتستقر في

---

[3] *An article entitled : MOFiosos , http://berkeleysciencereview.com 24/9/2015, 6:50 pm.*

النهاية بصورة هيكل منتظم ،ويمكن فيما بعد إزالة أي جزيئات إضافية بقيت من المذيب ، واصطناع هذه المواد يتطلب تحقيق شروط معينة مثل درجات الحرارة المناسبة وغيرها ، وإلا سوف يكون الناتج عبارة عن خليط معقد دون الحصول على المسام اللازمة للتطبيقات المطلوبة "[٤][٢].

"وتتميز ال MOFs عن غيرها من المواد الصلبة المسامية مثل الزيوليت التي تعد أيضا مواد صلبة مسامية لكنها غير عضوية بالكامل وهذا ما يفقدها المرونة الاصطناعية على عكس MOFs التي أعطاها اجتماع الجزيئات العضوية و اللاعضوية مرونة كبيرة ، وإمكانات غير محدودة للتحكم بخواصها و مساميتها لتلائم التطبيقات المختلفة "[٥][٣]، كما أن مساميتها العالية جعلت هذه المواد تحطم الرقم القياسي لمساحة السطح ، و هذه الخاصية تعد الأساس في تطبيقات احتجاز و تخزين الغازات .

الفصل الثاني : الخواص :

من أجل دراسة إمكانية استخدام الأطر المعدنية العضوية كمواد واعدة للتطبيقات البيئية المختلفة ، من المهم أولاً دراسة خواصها التي تجعلها مؤهلة للاستخدام في هذه المجالات ، ومن أهمها:

أولاً: المرونة البنيوية وظاهرة التنفس:

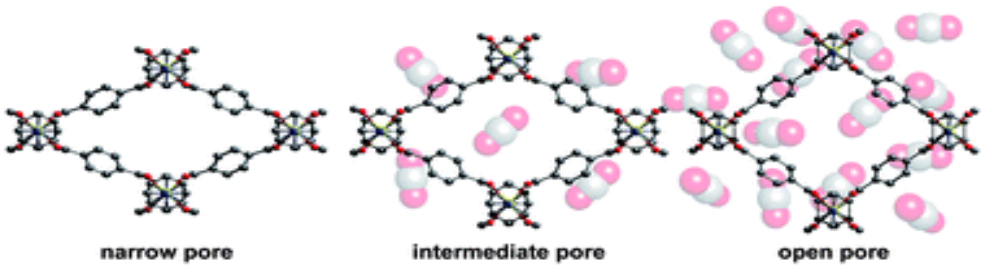
إن إحدى التطبيقات الواعدة للأطر المعدنية العضوية هي عمليات الفصل الجزيئي واحتجاز الغازات، حيث تستطيع بعض بلورات الأطر المعدنية العضوية أن تغير من بنيتها البلورية بمرونة حينما تحتجز أو تطلق الجزيئات ، و يعد تنفس الإطار المعدني العضوي أحد أبرز مظاهر المرونة البنيوية له . إن مصطلح التنفس عادة ما يرتبط بالوظائف الحيوية للكائنات الحية ، ولكن لا شيء مستحيل في الكيمياء، فهذه الوظيفة الحيوية يمكن أن تكون أيضا عملية كيميائية عكسية ، تحدث عند بعض المواد

---

[4] *An article entitled : MOFiosos , http://berkeleysciencereview.com , 24/9/2015 , 8:48 pm.*

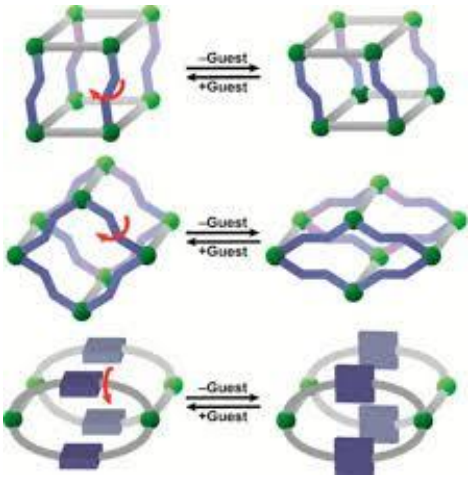
[5] *Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials, By Scott T. Meek , Jeffery A. Greathouse , and Mark D. Allendorf, July 2011 page(2).*

الصلبة المسامية نتيجة حدوث تحفيز قوي (ضغط ، حرارة ، ضوء ، غاز، امتزاز جزيئات ....) ، فعلى عكس معظم المواد الكريستالية ، تبدي الأطر المعدنية العضوية مرونة عالية ،حيث اكتشف الباحثون أن امتزاز الجزيئات المستضافة يؤدي إلى تغيرات (قابلة للعكس)في شكل الإطار المعدني العضوي .



الشكل(٢) : تغير حجم المسام لتسمح باستضافة الجزيئات

"هذه الظاهرة تحدث بشكل أساسي مع المواد الصلبة المسامية الهجينة التي تحوي على أطر عضوية_لاعضوية ، وهي عبارة عن تغيرات في حجم المسام عند استضافة الجزيئات الممتزة بسبب التفاعلات بين الجزيئات المستضافة و هيكل المادة المضيفة ، و تترافق مع تغييرات قد تكون كبيرة في أبعاد الوحدة الشبكية ضمن شبكة الإطار المعدني العضوي ، وتغير في الزوايا و الأبعاد بين ذراتها، ويمكن أن يكون التغيير من مسام واسعة إلى مسام ضيقة أو بالعكس"[٦] [٤]



الشكل (٣) : التغيرات البنيوية للإطار المعدني العضوي عند استضافة و تصريف الجزيئات

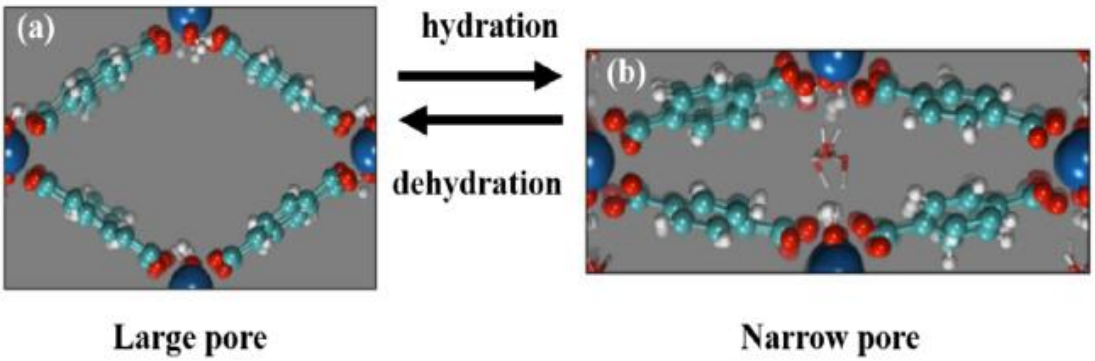
.

وقد اكتُشف فيما بعد أن التنفس قد يحدث حتى بغياب المواد المستضافة ضمن المسام وذلك باستخدام مؤثرات خارجية مثل (الضغط ، الحرارة ، الضوء ....) حيث تعمل هذه المؤثرات كمحفزات تسبب تغير شكل الإطار المعدني العضوي .

[6] *An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal–Organic Framework during CO2 Adsorption,* an *article in advanced materials · By Christian Serre Sandrine Bourrelly, Alexandre Vimont, Naseem A. Ramsahye and others , September 2007* , page(2) .

"ولم يتوصل الباحثون حتى الآن إلى السمات الديناميكية للإطار المعدني العضوي التي تسمح له بالتنفس ، ولكن تم التوصل إلى الشروط الثرموديناميكية لحدوث هذه الظاهرة ،" حيث وُجد أن حدوث هذا التغير في هيكل الإطار يتطلب وجود حد أدنى من الطاقة ، هذه الطاقة تأتي من التغير في الانثالبية عند بداية عملية امتزاز الجزيء المستضاف ، فمثلاً عند امتزاز جزيء في الطور (large pore : مسام واسعة) سوف تؤدي هذه الطاقة إلى تغير حجم المسام من الطور (large pore) إلى الطور (narrow pore: مسام ضيقة) ، وكنتيجة لما سبق ، إن كل ممتز يعطي تغير في انثالبية تفاعل الامتزاز(أي طاقة) أعلى من الحد الأدنى للطاقة المطلوبة لتحفيز المسام سوف يؤدي لقيام الإطار المعدني العضوي بظاهرة التنفس"[٧] [٥].

و أحد الامثلة على الأطر المعدنية العضوية التي تقوم بالتنفس هو MIL-53 الذي يعد أحد أبرز أشكال الأطر المعدنية العضوية التي تقوم بظاهرة التنفس أثناء عملية الامتزاز، حيث تسبب تغير حجم مسامه من مسام واسعة إلى ضيقة عند إضافة الماء ; وذلك نتيجة تشكل رابطة هيدروجينية بين جزيئات الماء و ذرات الأكسجين لمجموعات الكربوكسيل في MIL-53 ..



الشكل(٤) : تنفس الإطار المعدني العضوي في MIL-53 عند وجود جزيء الماء

ويمكن ملاحظة هذه الخاصية عند التقاطه لجزيئات صغيرة أخرى مثل غاز CO_2 ، فبعد دخول جزيئات الغاز و ارتباطها بالمواقع الفعالة للإطار ، فإن التفاعلات التي تحدث بين الجزيئات المستضافة و المضيف تجبر الإطار على الإغلاق وتقلص حجم الوحدة ككل.

[7] *Prediction of the Conditions for Breathing of Metal Organic Framework Materials Using a Combination of X-ray Powder Diffraction, Microcalorimetry, and Molecular Simulation , Philip L. Llewellyn , May 30, 2008 , page (4)*

ثانياً: امكانية التعديل وإضافة مجموعات وظيفية :

إن الطريقة التي تُبنى فيها هياكل الأطر المعدنة العضوية تسمح بتعديلها وظيفياً من أجل استخدامها لتطبيقات محددة مثل الفصل الانتقائي للجزيئات ...

"إن أبسط طريقة للتعديل الوظيفي للأطر المعدنية العضوية هي إضافة مجموعات وظيفية معينة إلى المرتبطات العضوية ، وتتحدد طبيعة هذه المجموعات الوظيفية بحسب الوظيفة المطلوبة ، أو يمكن إضافة هذه المجموعات إلى المواقع المعدنية الغير مشبعة للإطار المعدني لعضوي. إن هذه التعديلات سوف تؤدي إلى تغيير خواص سطح المسام وتكييفها لوظائف معينة ، كما أنها سوف تعزز بشكل ملحوظ من انتقائية تفاعل الامتزاز ، وإيجاد مواقع حفز فعالة لامتزاز الجزيئات .

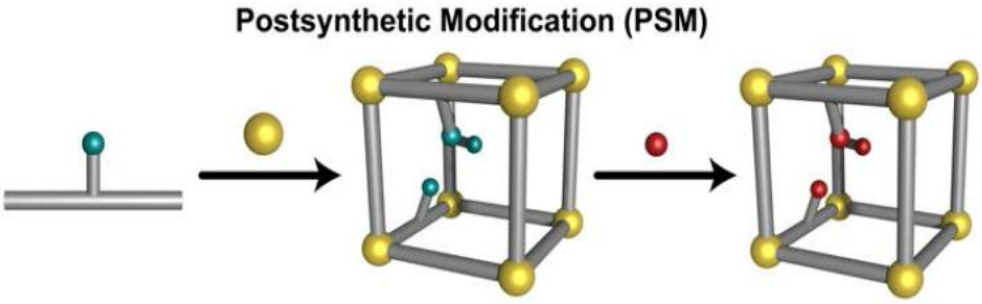
يمكن إجراء عملية التعديل الوظيفي للإطار المعدني العضوي بطريقتين :

-الطريقة الأولى أو المباشرة :تتم عبر إضافة المجموعات الوظيفية المطلوبة إلى المرتبطات العضوية قبل عملية اصطناع الإطار المعدني العضوي .

-الطريقة الثانية : تعديل المرتبطات العضوية بعد اصطناع الإطار المعدني العضوي عن طريق تفاعلات كيميائية لمواد تتم إضافتها لتتفاعل مع المجموعات الوظيفية للمرتبطات العضوية ، بحيث ينتج عن هذا التفاعل المجموعات الوظيفية المطلوبة .

يطلق على هذا النوع من التفاعلات اسم (postsynthetic modifications) أو اختصاراً (PSM)"[٨][٦]

[8] *Metal-Organic Frameworks with Additional Flexible Substituents – Modulating Responsiveness, Gas Sorption Selectivity& Network Topologies , Sebastian Henke , November 2011 , page (30)*



الشكل(٥) : يوضح تفاعلات (PSM) في الاطر المعدنية العضوية

ثالثاً: خواص الحفز لارتباط الجزيئات المستضافة:

إن مجال الحفز يعد من أهم المجالات البحثية للأطر المعدنية العضوية وذلك لامتلاكها عدة مؤهلات كالطبيعة الهجينة (العضوية _ اللاعضوية) لهيكلها ،بالتزاوج مع مساميتها العالية ، وهي خواص تعطي إمكانية إيجاد أماكن حفز فعالة ضمن المسام .

"معظم خواص الحفز في الأطر المعدنية العضوية تقوم على المواقع المعدنية في الإطار ، ولكن للمرتبطات العضوية دورها الفعال أيضاً ، فالخواص الوظيفية و البنيوية للمرتبطات تعطيها إمكانية أن تكون محفزات نشطة من خلال ارتباطها بمجموعات وظيفية ترتبط مع الجزيئات المراد استضافتها ضمن الإطار المعدني العضوي ، فمثلاً يمكن التحكم بالوظيفة القطبية أو اللاقطبية عن طريق إضافة مجموعات قطبية (البروم أو الأمين) أو مجموعات غير قطبية (الهيدروكربونات مثل البوتان الحلقي) مكان الهيدروجين في المرتبطات العضوية يؤدي إلى الحصول على أطر معدنية عضوية ذات قنوات قطبية أو غير قطبية"[٩] [٣]،يمكن ضبط هذه الخاصية والتحكم بها أثناء عملية الاصطناع .

وهذا بدوره يعزز من انتقائية هذه الأطر تجاه مواد معينة ، زمن الممكن الاستفادة من هذه الخاصية في مجال تحفيز جزيئات محددة للامتزاز علس سطح الإطار المعدني العضوي ضمن مزيج يحتوي جزيئات أخرى .

[9] *Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials, By Scott T. Meek , Jeffery A. Greathouse , and Mark D. Allendorf, July 2011 page(10).* معدل

الباب الثاني : تطبيقات MOFs في حماية البيئة .....

الفصل الأول : MOFs و التقاط غاز ثنائي أكسيد الكربون CO2:

أولاً: الحاجة لالتقاط غاز CO_2 :

يزداد استهلاك الطاقة مع الازدياد العالي و السريع للكثافة السكانية و تطور الصناعات ، ونتيجة سهولة الحصول على الوقود الأحفوري وتوفر وسائل انتاجه ،" فإن 85% من احتياجات الطاقة يتم سدها بحرق الوقود الأحفوري و الفحم الطبيعي الذي يسبب انبعاث كميات هائلة من غاز CO_2 ، وعلى مدى نصف القرن الماضي ، أظهرت نتائج البحوث أن تركيز هذا الغاز في الجو منذ بداية عصر الصناعات عام 1750 قد ارتفع من حوالي 280جزء من مليون إلى 390 جزء من مليون "[10][٧]، والتي تعد زيادة كبيرة لم يشهدها تاريخ البشرية من قبل ، وهي نتائج خطيرة فهذا الغاز هو السبب في ظاهرة الاحتباس الحراري و ارتفاع متوسط درجة حرارة الأرض ، وزيادة حموضة مياه البحار ، وذلك لأن" ازدياد الكميات المنحلة من هذا الغاز في مياه البحر تسبب تشكل حمض الكربونيك الذي سوف يؤدي مع استمرار انبعاث الغاز إلى انخفاض مقياس الحموضة لماء البحر من PH=8.2 إلى PH=7.8 بحلول العام 2095 مما سوف يؤثر على الأنظمة البيولوجية في البحار و المحيطات ، ومن هنا ظهرت الحاجة للتقليل من انبعاث هذا الغاز ، الذي يشكل الخطر الرئيسي الذي يهدد البيئة .

ثانياً : التقاط غاز CO_2 بطريقة (CCS) Carbon capture and storage :

تعد طريقة (CCS) Carbon capture and storage وسيلة فعالة لتقليل تركيز CO2 في الجو ، وهي عملية تتكون من ثلاثة مراحل تتضمن التقاط و فصل غاز CO_2 عن بقية الجزيئات ، نقله إلى أماكن تخزينه و من ثم تخزينه بشكل دائم و آمن، ويعد التقاط الغاز من أكبر التحديات التي

---

[10] *Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, Jian-Rong Li , Yuguang Ma , M. Colin McCarthy, Julian Sculley , Jiamei Yu, Hae-Kwon Jeong , Perla . Balbuena , Hong-Cai Zhou. / Coordination Chemistry Reviews (2011) 1791–1823 , page (2) .*

تتطلب تطوير مواد قادرة على الارتباط بهذا الغاز و فصله .

_ تتم عملية التقاط الغاز عبر إحدى الأنظمة الرئيسية التالية :

"**التقاط الغاز بعد عملية الاحتراق(Post_combustion capture)** : بعد حرق الوقود ، يتم تمرير الغازات الناتجة عن حرقه ضمن عمود يحوي مواد تعمل على فصل غاز CO_2 عن المزيج الغازي ، ثم ينقل لأماكن تخزينه .

التقاط الغاز قبل عملية الاحتراق (Pre_combustion capture) : يتم فصل الغاز قبل اكمال عملية احتراق الوقود ، يتأكسد الوقود المستخدم لتوليد الطاقة قبل حرقه بالأكسجين أو الهواء ليعطي ما يعرف ب(غاز التخليق أو الغاز الصناعي) المكون من أحادي أكسيد الكربون و الهيدروجين ومواد أخرى بكميات قليلة ، يتم بعد ذلك تفاعل جزيئات الماء مع أحادي أكسيد الكربون معطيةً غاز CO_2 و المزيد من الهيدروجين الذي يستخدم لتوليد الطاقة و تطبيقات أخرى ، أما غاز CO_2 يتم تخزينه بعد فصله عن الهيدروجين بنفس الطريقة السابقة .

التقاط الغاز بطريقة (Oxy_fuel capture) : في هذه الطريقة يتم حرق الوقود باستخدام الأكسجين النقي ، وينتج عنها بخار الماء وثنائي أكسيد الكربون ، ثم يتم تبريد المزيج ليتكاثف بخار الماء ، ويبقى غاز CO_2 الذي يتم نقله وتخزينه بشكل دائم "[11] .

إن الأنظمة الثلاث السابقة تعاني من بعض المعوقات ، فعلى الرغم أن طريقة (Oxy_fuel capture) تبدو الأسهل من بين الطرق الثلاث ، إلا أنها تعاني من صعوبة الحصول على الأوكسجين النقي و التكلفة العالية بالإضافة للطاقة اللازمة لفصله من الهواء ، أما بالنسبة لطريقتي (Pre_combustion capture) و(Post_combustion capture) فإن معوقاتهما تكمن في عدم فاعلية المواد المستخدمة في عملية فصل CO_2 لأنها تتطلب استخدام مواد امتزازية قادرة على فصل الغاز بصورة انتقائية عن بقية الغازات ، وكانت من ضمن المواد الامتزازية المستخدمة لفصل الغاز : الزيوليت [12] أو الكربون النشط[13]

---

[11] *Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, Jian-Rong Li , Yuguang Ma , M. Colin McCarthy / Coordination Chemistry Reviews (2011) 1791–1823 , page (3)* (معدل)

[12] الزيوليت :لمجسمات رباعية الوجوه ذات بنية ثلاثية الأبعاد تحتوي في مركزها على ذرات الألمنيوم والسليسيوم ،كما يحمل كل رباعي أربعة ذرات أكسيجين ، ترتيب رباعيات الأوجه في الفضاء يشكل تجاويف صغيرة وكبيرة ترتبط مع بعضها البعض بقنوات ضيقة تسمى النوافذ أو المسامات التي تنفذ من خلالها الجزيئات الخارجية.

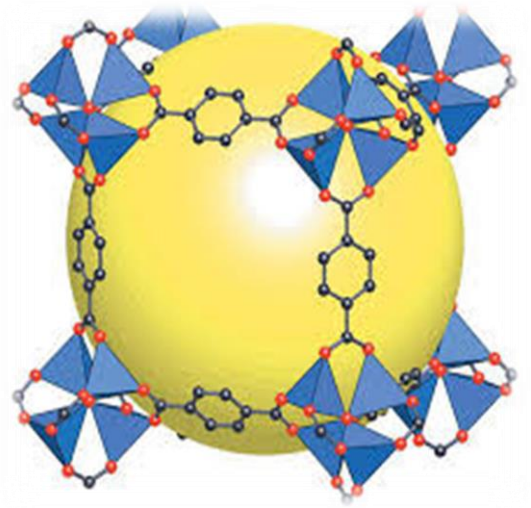
و مواد أخرى .. ، ولكن لكل منها معوقاتها التي تحد من فعاليتها كمواد امتزازية ، فعلى سبيل المثال، يمتلك الكربون النشط قدرة عالية على امتزاز غاز CO_2 ، ولكنه يعاني من الانتقائية المنخفضة لهذا الغاز تجاه جزيئات النيتروجين N_2 .

ولذلك ظهرت فكرة استخدام مواد تتمتع بانتقائية عالية تجاه هذا الغاز ، و قادرة على فصله عن بقية الغازات المنبعثة من محطات توليد الطاقة من خلال امتلاكها لمساحة سطح كافية لامتزاز غاز CO_2 وفصله عن المزيج الغازي .

وهنا جاء اكتشاف الأطر المعدنية العضوية كمواد امتزازية واعدة لفصل هذا الغاز بفاعلية ، وذلك نسبة إلى مساحة سطحها العالية ،ومساميتها القابلة للتعديل ، وهيكلها المرن .

ثالثاً: آلية التقاط غاز CO_2 باستخدام MOFs :

يعمل البروفيسور ياغي مع فريقه على إحدى الطرق لالتقاط غاز CO_2 باستخدام أحد أنواع الأطر المعدنية العضوية يدعى (MOF_5) ، وهو يتكون من أكسيد الزنك كعقد معدنية و مشتقات البنزن كمرتبطات ، و قد توصل إلى أنه بإجراء بعض التعديلات يمكن زيادة قدرته على التقاط غاز CO_2 بفاعلية.



الشكل (٦): الهيكل ذو البنية المكعبة للوحدة الشبكية في (MOF_5)

"هذه التعديلات تتضمن إضافة مجموعات وظيفية مثل الهيدروكسيل OH أو الكلوريد CL أو الأمين NH_2 .. إلى المرتبطات العضوية دون التأثير على هيكل الإطار المعدني العضوي ، التغيير يكون فقط بوجود مجموعات وظيفية قادرة على التفاعل مع الغاز و الارتباط به"[١٤] [٢]و هو ما عرفناه سابقاً باسم (postsynthetic modifications) .

---

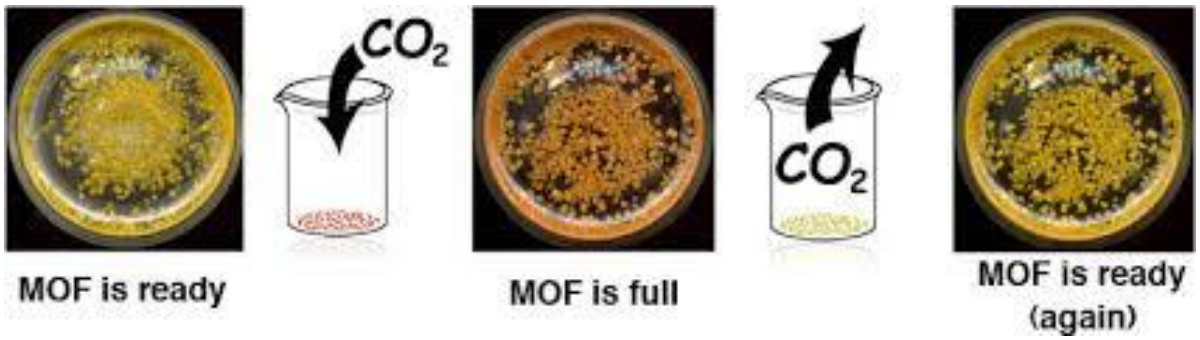
[13] الكربون النشط : هو فحم مصنع بأسلوب خاص مسامي ، بحيث يصبح ذو مساحة سطح عالية جدا، و بالتالي يصبح أكثر قدرة كيميائيا على التقاط غازات ضارة أو غير مرغوب فيها

[14] *An article entitled : MOFiosos , http://berkeleysciencereview.com , 25/9/2015 , 1:38 pm.*

ويتم اختبار عدة أنواع أخرى من MOFs من أجل دراسة امكانية التقاط غاز CO_2 عبر تقنية : Grand Canonical Monte Carlo simulation وهي عبارة عن محاكاة حاسوبية يتم خلالها السماح بتدفق جزيئات غازية محفزة عبر مسام الأطر المعدنية العضوية وتفاعلها معا، وباستخدام هذه الطريقة على غاز CO_2 يمكن معرفة سلوك جزيئات هذا الغاز والمواقع الأنسب لارتباطها ، ويتم استخدام هذه الطريقة على المئات من الأطر المعدنية العضوية من أجل التوصل إلى أفضل قدرة على فصل غاز CO_2 .

وبعد الانتهاء من عملية فصل الغاز وامتزازه على سطوح الأطر لمعدنية العضوية ، يتم نقل هذه المواد المحملة بغاز CO_2 إلى مواقع تخزينه حيث تقوم بإطلاق الغاز وذلك تحت تأثير محفزات معينة كالتسخين أو انخفاض الضغط .

ـ وقد تم التوصل إلى أطر معدنية عضوية تغير من لونها إلى اللون الأحمر عند امتلائها بغاز CO_2 وتعود إلى لونها الأساسي بعد تفريغ الغاز .



الشكل (٧): تغير لون لإطار المعدني العضوي عند التقاطه لغاز CO_2

الفصل الثاني : استخدام MOFs لتخزين الهيدروجين ..

أولاً: استخدام الهيدروجين كمصدر للطاقة:

تأتي أهمية تخزين غاز الهيدروجين من كونه مصدراً مهماً للطاقة النظيفة ،ولاسيما في مجال النقل ، فقطاع النقل والمواصلات يعد المستهلك الأول للنفط و مشتقاته ، وهذا يجعله من أكبر مصادر انبعاث الملوثات للجو مثل أكاسيد الكربون و النيتروجين ، ولذلك ظهرت فكرة استخدام غاز الهيدروجين كمصدر نظيف للطاقة بدلاً من المحروقات النفطية ، فالمنتج الثانوي الأساسي الناتج عن استخدام الهيدروجين

كوقود بديل هو الماء ، وبذلك يحد استخدام هذا الغاز من انبعاث الملوثات الناتجة عن احتراق مصادر الوقود الأخرى .

وبالإضافة لكونه مصدراً نظيفاً للطاقة ،" فإن استخدام الهيدروجين يضاعف ثلاث مرات الحرارة النوعية الناتجة عن احتراق البنزين (120ميلي جول لكل كيلوغرام من الهيدروجين مقابل 44.5 ميلي جول لكل كيلوغرام من البنزين)"[١٥] [٨]

ثانياً : تخزين الهيدروجين باستخدام MOFs :

_من المعروف أن الغازات تتمتع بعشوائية عالية ، فالطور الغازي يعد أقل انتظاماً من الطورين السائل و الصلب ، وهذا ما يجعل الغازات تأخذ مساحة كبيرة ، فهي حتى وإن كانت مضغوطة ، سوف تكون أقل كثافة من المواد السائلة و الصلبة لأن جزيئات الغاز تسعى لأن تكون متباعدة عن بعضها ، وهذا كان العائق الأكبر أمام استخدام بعض الغازات كوقود بديل ، وفي مقدمتها غاز الهيدروجين ،" فالهيدروجين يوجد في حالته الغازية في درجة الحرارة العادية ،حيث يكون بكثافة $0.08\ kg/m^3$ ، وزيادة كثافته عبر تخزينه بشكل سائل يتطلب درجات حرارة منخفضة جداً أو ضغطاً عالياً، كما أن كثافته حتى وهو في حالته السائلة تكون $70.8\ kg/m^3$ ، في حين تبلغ كثافة البنزين $700\ kg/m^3$ ، هذه الكثافة المنخفضة لغاز الهيدروجين تقف عائقاً أمام استخدامه كوقود بديل.

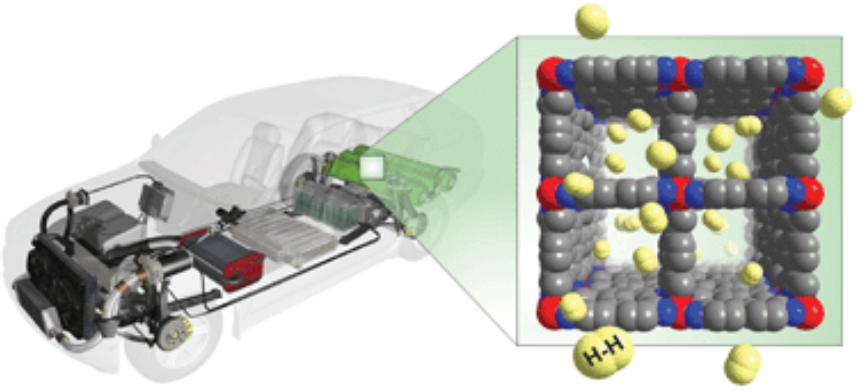
وبالتالي يمكن استبدال خزان الوقود المضغوط به الغاز الطبيعي بخزان مملوء بمواد (MOFs)، المخزن عليها نفس الغاز والحصول على ضعف سعة الخزان نفسه وقطع مسافة بالسيارة ضعف المسافة التي تقطعها السيارة باستخدام الخزان المضغوط به الغاز الطبيعي، دون تغيير في مقدار الضغط، و على عكس الوقود البترولي، فالوقود الطبيعي هو صديق للبيئة"[١٦] [٨].

---

[15] *Potential applications of metal-organic frameworks , Ryan J. Kuppler and others , ,Coordination Chemistry Reviews (2009) 3042–3066 page(4)*

[١٦] نفس المرجع السابق(معدل) صفحة ٤

ولكن إذا تم ربط هذا الغاز بسطح ما فإن هذا سوف يسمح بتجمع جزيئاته و زيادة كثافته أكثر مما لو كانت هذه الجزيئات مضغوطة فيما بينها، وباعتبار MOFs تمتلك مساحة سطح استثنائية (حيث تشكل كل ذرة من الإطار سطح جديد) فإنه يمكنها تخزين كميات كبيرة من غاز الهيدروجين بمساحة صغيرة ، كما أننا لسنا في حاجة إلى ضغط عال أو درجات حرارة منخفضة لتخزين الغاز في أحجام يسهل التعامل معها. فمثلا، إذا أردنا تشغيل سيارة باستخدام الوقود الطبيعي، فخزان الوقود الممتلئ بمواد (MOFs) يكون له ضعف سعة الخزان غير الممتلئ بها، وبالتالي ستقطع السيارة ضعف المسافة عند استخدامها لهذه المواد



الشكل (٨): استخدام الأطر المعدنية العضوية في خزانات السيارات التي تعمل على الطاقة النظيفة لتخزين كميات أكبر من الهيدروجين.

"يتكاثف غاز الهيدروجين على السطوح المسامية للأطر المعدنية العضوية بقوى فاندر فالس وهو ما يعرف ب "الامتزاز الفيزيائي " الذي يحافظ على الهوية الجزيئية للغاز ، ومن أجل زيادة قوة الارتباط بين الهيدروجين وسطح الإطار المعدني العضوي يتم تطوير عدة طرق من ضمنها تكييف حجم المسام لتلائم البعد الحركي الفعال لتفاعل الهيدروجين مع الإطار مما يزيد من التفاعلات مع السطوح المسامية ، ويتم ضبط حجم المسام إما عن طريق التحكم بطول المرتبطات العضوية ، أو بالاستفادة من خاصية التداخل التي تحدث بين إطارين متماثلين أو أكثر مسببة تضيق حجم المسام و زيادة عددها ، مما يعطي أسطح إضافية لامتزاز الغاز"[١٧][٩] .

[17] *Computational studies of the breathing motion of the metal -organic framework DMOF-1: Grosch, Jason Scott , 2011 , page (25).*

الخاتمة

إن اصطناع الأطر المعدنية العضوية شكل نقطة تحول في مجال علم المواد وتطبيقاته البيئية ، فقد أظهرت هذه المواد مساحة سطح وصفت بالاستثنائية ، ومسامية عالية ، ومرونة كبيرة في هياكلها ، هذه الخواص جعلت منها مواد واعدة للعديد من التطبيقات في مجال التقاط وتخزين الغازات .

إن المشكلات البيئة في عصرنا أصبحت أولى أولويات المهندسين الكيميائيين و الباحثين في مجال كيمياء المواد ، ولاسيما المشكلات الناتجة عن تزايد كميات غازات الاحتباس الحراري التي يأتي في مقدمتها غاز CO_2 ، لما يسببه من أضرار كبيرة لا تظهر نتائجها إلا على المدى البعيد ، مثل التغيرات مناخية وغيرها من المشكلات البيئية ....

مما شكل حاجة ملحة للبحث عن طرق لالتقاط هذا الغاز قبل وصوله إلى الغلاف الجوي ، حيث تم التوصل لاختراع الأطر المعدنية العضوية التي أبدت فعالية عالية في التقاط هذا الغاز وغازات أخرى .

كذلك يعاني العالم من ضرورة التوصل إلى مصادر نظيفة للطاقة للحد من انبعاث الغازات الملوثة للبيئة و الناتجة عن عمليات الاحتراق للوقود المستخدم في وسائل النقل و محطات توليد الطاقة .

ولذلك ظهرت فكرة استخدام غازيات طبيعية كبديل للوقود الأحفوري ، فكان غاز الهيدروجين من أقوى المرشحين للاستخدام كمصدر للطاقة ، ولكن العائق أمام استخدامه بشكل عملي هو كثافة تخزينه المنخفضة ، إلا أن هذه المشكلة من الممكن التغلب عليها عن طريق ارتباط جزيئات الغاز بسطح مناسب ، مما يتيح زيادة كثافة تخزينه .

وبفضل مساحة سطحها الكبيرة ، من الممكن استخدام الأطر المعدنية العضوية في ملئ خزانات الوقود وتزويدها بالهيدروجين ليتكاثف على سطحها ، معطياً كثافة تخزين مناسبة تجعله قابلاً للتطبيق العملي كوقود بديل ونظيف للمركبات .

ومما سبق نجد أن الإجابة عن التساؤل المطروح في بداية البحث أصبحت واضحة ، فالأطر المعدنية العضوية تشكل بالفعل أملاً واعداً للحد من المشكلات البيئية التي يواجهها كوكبنا ،

واستخدام الغازات الصديقة للبيئة كمصادر للطاقة النظيفة دون الحاجة لعمليات التبريد المكلفة أو الضغوط العالية .

فهرس المصطلحات

Self-assembly	التجميع الذاتي عملية تحدث في تفاعل كيميائي حيث تجمع الجزيئات نفسها بشكل ذاتي دون تحكم او إدارة من مصدر خارجي ، مكونةً هياكل منتظمة
postsynthetic modifications	تفاعلات يجري من خلالها إضافة مجموعة وظيفة للمرتبطات العضوية بهدف إكساب الإطار المعدني العضوي خواص معينة للتفاعلات المطلوبة
Carbon capture and storage (CCS	إحدى الطرق المستخدمة عالمياً من أجل تقليل تركيز CO_2 المنبعث من محطات توليد الطاقة في الجو بالاعتماد على ثلاثة أنظمة رئيسية تقوم على التقاط الغاز ونقله لأماكن تخزينه ومن ثم تخزينه بشكل آمن
Post_combustion capture	أنظمة التقاط غاز ثنائي أكسيد الكربون بعد عملية إحراق مصادر الوقود الخام في محطات توليد الطاقة
Pre_combustion capture	أنظمة التقاط غاز ثنائي أكسيد الكربون الناتج عن تفاعلات للفحم الطبيعي مع مواد أخرى لإنتاج الطاقة
Oxy_fuel capture	أنظمة التقاط غاز ثنائي أكسيد الكربون القائمة على حرق الوقود باستخدام الأكسجين النقي لإنتاج الطاقة
Grand Canonical Monte Carlo simulation	محاكاة حاسوبية يتم خلالها معرفة سلوك الجزيئات والمواقع الأنسب لارتباطها

فهرس الصور

رقم الشكل	الشرح	رقم الصفحة
1	طريقة ارتباط العقد المعدنية مع المرتبطات العضوية مكونةً هيكل الأطر المعدنية العضوية	6
2	تغير حجم المسام لتسمح باستضافة الجزيئات	8
3	التغيرات البنيوية للإطار المعدني العضوي عند استضافة أو تصريف الجزيئات	8
4	تنفس الإطار المعدني العضوي فيMIL-53 عند وجود جزيء الماء	9
5	تفاعلات (PSM) في الاطر المعدنية العضوية	11
6	مكونات الهيكل ذي البنية المكعبة ل(MOF_5)	13
7	تغير لون لإطار المعدني العضوي عند التقاطه لغاز CO2	15
8	استخدام الأطر المعدنية العضوية في خزانات السيارات التي تعمل على الطاقة النظيفة لتخزين كميات أكبر من الهيدروجين.	17

فهرس المحتويات

الصفحة	الموضوع	
1	صفحة الغلاف الخارجي	
2	صفحة الغلاف الثاني	
3	المقدمة	
5	البنية و الخواص	الباب الأول
5	بنية الاطر المعدنية العضوية	الفصل الاول
7	الخواص	الفصل الثاني
7	المرونة البنيوية وظاهرة التنفس	
10	إمكانية التعديل وإضافة مجموعات وظيفية	
11	خواص التحفيز	
12	تطبيقات *MOFs* في حماية البيئة	الباب الثاني
12	MOFs و التقاط غاز ثنائي أكسيد الكربون CO2	الفصل الاول
12	الحاجة لالتقاط غاز CO2	
12	التقاط غاز CO_2 بطريقة *Carbon capture and storage (CCS)*	
14	آلية فصل غاز CO2 باستخدام MOFs	
15	استخدام MOFs لتخزين الهيدروجين	الفصل الثاني
15	استخدام الهيدروجين كمصدر للطاقة	
16	تخزين الهيدروجين CO2 باستخدام MOFs	
18	الخاتمة	
19	جدول المصطلحات	
20	فهرس الصور	
21	فهرس المحتويات	
22	المصادر و المراجع	

المصادر و المراجع

1 Hu, M., *Design, synthesis and applications of Metal Organic Frameworks.* 2011.

2. Herm, Z., *MOFiosos,* website of The Berkeley Science Review published in 2012 ***http://berkeleysciencereview.com.*** *24/9/2015, 6:50 pm .*

3. Scott T. Meek , J.A.G., and Mark D. Allendorf, *Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials.* Advanced Materials, 2011.

4. Christian Serre Sandrine Bourrelly, A.V., Naseem A. Ramsahye *An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal–Organic Framework during CO2 Adsorption.* Advanced Materials, 2007.

5. Philip L. Llewellyn, G.M., Thomas Devic, Sandra Loera-Serna,, C.S. Nilton Rosenbach, Sandrine Bourrelly, Patricia Horcajada,, and a.G.r.F.r. Yaroslav Filinchuk, *Prediction of the Conditions for Breathing of Metal Organic Framework Materials Using a Combination of X-ray Powder Diffraction, Microcalorimetry, and Molecular Simulation.* 2008.

6 Henke, S., *Metal-Organic Frameworks with Additional Flexible Substituents – Modulating Responsiveness, Gas Sorption Selectivity& Network Topologie.* 2011.

7 Jian-Rong Li , Y.M ،.M. Colin McCarthy, Julian Sculley , Jiamei Yu, and P.B. Hae-Kwon Jeong , Hong-Cai Zhou *Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks.* Elsevier, Coordination Chemistry Reviews, 2011.

8 Kuppler, R.J., *Potential applications of metal-organic frameworks* Coordination Chemistry Reviews 2009

.

9. Grosch, J.S., *Computational studies of the breathing motion of the metal -organic framework DMOF-1.* 2011.