

حسگر انتخابی بر پایه چارچوب های آلی کووالانسی پلی آمید برای جذب و شناسایی گازهای سرطانزا در فاز آبی با کمک شبیه سازی مولکولی

افسانه قهاری، حیدر رئیسی*، احمد حاجی زاده

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، پردیس علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران.

چکیده: انتشار آلاینده های گازی سمی مانند نیتروژن دی اکسید (NO_2)، نیتروژن تری فلورید (NF_3) و هیدرازین (N_2H_4) به محیط زیست، به ویژه منابع آبی، از چالش های زیست محیطی جدی و رو به گسترش به شمار می رود. در این مطالعه، از چارچوب های آلی کووالانسی (COFs) به عنوان جاذب های هوشمند با قابلیت تنظیم ساختاری و خواص لومینسانس ذاتی، برای شناسایی، جذب و حذف این سه آلاینده گازی از فاز آبی استفاده شده است. با طراحی هدفمند پیوندهای ایمنی و بهره گیری از شبیه سازی دینامیک مولکولی (MD)، نحوه ی برهم کنش گازهای مورد نظر با دیواره های منافذ COFs مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. نتایج شبیه سازی ها نشان داد که انرژی های برهم کنش میان COFs و آلاینده ها به ترتیب برای NF_3 ، N_2H_4 و NO_2 برابر با $-47/10$ ، $-57/10$ و $-10/79$ کیلوژول بر مول است، که نشان دهنده ی تعامل قوی تر COFs با مولکول NF_3 می باشد. این یافته ها نقش کلیدی طراحی ساختار COFs را در بهینه سازی عملکرد آنها برای جذب انتخابی و حسگری گازهای سمی تأیید می کند. در نهایت، این چارچوب ها می توانند به عنوان گزینه ای نویدبخش در توسعه ی فناوری های پاک سازی و پایش محیط زیست مطرح شوند.

واژگان کلیدی: آلاینده های گازی سمی، نیتروژن دی اکسید (NO_2)، نیتروژن تری فلورید (NF_3)، هیدرازین (N_2H_4)، شبیه سازی دینامیک مولکولی (MD).

hraeisi@birjand.ac.ir

۱- مقدمه

پایدار نظیر نیتروژن دی اکسید (NO_2) [۵]، نیتروژن تری فلورید (NF_3) [۷]، هیدرازین (N_2H_4) [۵، ۶]، هیدروژن سولفید (H_2S) [۵]، آمونیاک (NH_3) [۷]، سیانید هیدروژن (HCN) [۵، ۶] و ترکیبات آلی فرار (VOCs) [۱۲، ۱۳] می شوند که هر یک تهدیدی بالقوه برای سلامت عمومی و محیط زیست به حساب می آیند. در میان این ترکیبات، گازهایی همچون NO_2 ، NF_3 و N_2H_4 به دلیل سمیت بالا، پایداری شیمیایی و تحرک زیاد، از جمله ترکیباتی هستند که حتی در غلظت های پایین نیز اثرات سرطانزا و تخریبی قابل توجهی بر ارگانیسم های زنده دارند [۲]. گاز NO_2 که محصول جانبی واکنش های احتراقی در نیروگاه ها، خودروها و صنایع حرارتی است [۱۷]، با آسیب مستقیم به

آلودگی شیمیایی ناشی از انتشار ترکیبات فرار و گازهای سمی در محیط زیست، به ویژه در منابع آبی، یکی از چالش های رو به رشد در سلامت انسان و اکوسیستم ها به شمار می رود [۱، ۲]. افزایش مداوم تقاضای انرژی، وابستگی صنایع به مواد شیمیایی پرخطر و روند رو به گسترش فعالیت های نظامی و صنعتی، منجر به افزایش رهایش ترکیبات شیمیایی پیچیده و سمی به جو، آب های سطحی و زیرزمینی شده است [۳، ۴]. این ترکیبات، که عمدتاً منشأ انسانی دارند شامل طیف وسیعی از گازهای واکنش پذیر و

بافت‌های تنفسی و نقش مهم آن در تشکیل مه‌دود فتوشیمیایی، در بسیاری از مناطق شهری به‌عنوان یکی از آلاینده‌های اصلی هوا شناخته می‌شود. همچنین، مشارکت این گاز در تولید باران اسیدی، تهدیدی برای منابع آبی، خاک و تنوع زیستی به‌دنبال دارد. از سوی دیگر، NF_3 که در گذشته گازی نسبتاً کم‌اهمیت تلقی می‌شد، امروزه به‌عنوان یکی از گازهای گلخانه‌ای نوظهور با توان گرمایشی بسیار بالا حدود 17200 برابر CO_2 مورد توجه قرار گرفته است [۸، ۱۸]. این گاز عمدتاً در صنایع تولید نیمه‌رسانا، نمایشگرهای الکترونیکی و پنل‌های خورشیدی استفاده می‌شود و به‌دلیل پایداری شیمیایی و نیمه‌عمر طولانی در جو، به‌سرعت در حال تبدیل شدن به یکی از آلاینده‌های اصلی در تغییرات اقلیمی است. هیدرازین (N_2H_4) نیز ترکیبی بسیار سمی، خورنده و واکنش‌پذیر است که کاربرد گسترده‌ای در صنایع هوافضا (به‌عنوان سوخت موشک)، صنایع دارویی و کشاورزی دارد [۱۰، ۱۹-۲۱]. این ماده نه‌تنها در تماس مستقیم با بدن خطرناک است، بلکه بخارات آن می‌توانند وارد زنجیره‌ی غذایی شده و اثرات ژنتیکی، سرطان‌زایی و آسیب‌های عصبی در پی داشته باشند. از این‌رو، ردیابی و حذف N_2H_4 در منابع آبی، به‌ویژه در پساب‌های صنعتی، یکی از اهداف حیاتی برای پایش محیط زیستی محسوب می‌شود. در سال‌های اخیر، استفاده از مواد متخلخل پیشرفته نظیر چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs)، به‌عنوان جاذب‌های هوشمند برای جداسازی و شناسایی این ترکیبات سمی، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۲۲، ۲۳]. COF‌ها با برخورداری از ویژگی‌هایی مانند ساختار بلوری منظم، قابلیت تنظیم اندازه و شیمی سطح منافذ، و همچنین وجود پیوندهای π -مزدوج، پتانسیل بالایی برای برهم‌کنش اختصاصی با آلاینده‌های مختلف دارند [۲۴-۲۶]. این ویژگی‌ها نه‌تنها آن‌ها را برای کاربردهای تصفیه‌ای بسیار مناسب کرده، بلکه بستر مناسبی برای توسعه‌ی حسگرهای نوری و شیمیایی فراهم آورده‌اند. از سوی دیگر، خواص لومینسانس ذاتی برخی COF‌ها امکان بهره‌برداری از آن‌ها را در سامانه‌های حسگری نوری فراهم کرده است، به‌ویژه هنگامی که گازهای هدف باعث تغییر در پاسخ نوری چارچوب شوند [۲۷، ۲۸]. یکی از مزایای کلیدی COF‌ها نسبت به سایر مواد جاذب، قابلیت مهندسی ساختار آن‌ها در سطح مولکولی است. با انتخاب دقیق

واحد‌های سازنده و گروه‌های عاملی، می‌توان COF‌هایی طراحی کرد که قادر به تعامل با آلاینده‌های خاص از طریق پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، انباشتگی π - π و حتی انتقال بار باشند. این ویژگی، امکان جذب انتخابی مولکول‌هایی مانند NO_2 ، NF_3 و N_2H_4 را در حضور سایر ترکیبات رقابتی فراهم می‌سازد. با وجود پیشرفت‌های صورت‌گرفته، همچنان درک کاملی از رفتار دینامیکی و شیمیایی آلاینده‌ها در تماس با دیواره‌های منافذ COF وجود ندارد. بررسی دقیق مکانیزم جذب و انتخاب‌پذیری این ساختارها، نیازمند رویکردهای شبیه‌سازی و مدل‌سازی پیشرفته است. به عنوان مثال، وانگ و همکارانش [۲۹] مکانیسم‌های جذب اکسیدهای نیتروژن (NO_x) را از جریان‌های آلوده در دماهای پایین ارزیابی کردند. آنها همچنین عملکرد جاذب‌ها را از نظر ظرفیت، قابلیت استفاده مجدد، پایداری و گزینش‌پذیری ارزیابی کردند. علاوه‌براین وانگ و همکارانش [۳۰] دو چارچوب فلزی-آلی مبتنی بر نیکل (Ni-MOF و $\text{NH}_2\text{-Ni-MOF}$) عامل‌دار شده با آمین را برای جذب گازهای فلئوئردار (CF_4 و NF_3) توسعه دادند. هر دو ماده جذب بالای CF_4 را در شرایط محیطی نشان دادند، به طوری که $\text{NH}_2\text{-Ni-MOF}$ به رکورد انتخاب‌پذیری CF_4/N_2 معادل $46/3$ در دمای 298 کلین و 100 کیلوپاسکال دست یافت. آزمایش‌های جذب جنبشی و دستیابی به موفقیت دینامیکی، عملکرد جداسازی قوی آنها را برای مخلوط‌های CF_4/N_2 و NF_3/N_2 تأیید کرد. شبیه‌سازی‌های GCMC نشان داد که برهم‌کنش‌های واندروالس افزایش‌یافته با CF_4 و NF_3 به انتخاب‌پذیری برتر آنها نسبت به N_2 کمک می‌کند. همچنین، نیرامیدین و همکارانش یک حسگر گاز موجبر نوری (OWGS) بر اساس لایه‌های نازک H_4bptc [COF- $(\text{TAPT})_3$] برای تشخیص انتخابی گاز H_2S توسعه دادند. محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) نشان دهنده اتصال قوی بین مولکول‌های H_2S و حلقه‌های تریازین در ساختار COF بود. این حسگر گزینش‌پذیری بالا، محدوده تشخیص وسیع (100 ppm تا 1 ppb)، تکرارپذیری عالی، مقاومت در برابر رطوبت و حد تشخیص بسیار پایین $0.7/1$ ppb در دمای اتاق را نشان داد. فرآیند جذب گرماگیر بود و ظرفیت آن $10/98$ ng·cm⁻² در دمای 293 کلین بود. در این راستا، بهره‌گیری از

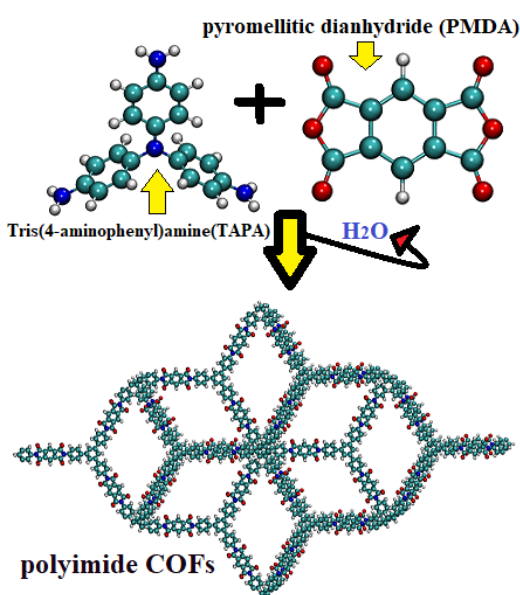
¹ π - π stacking

۲- روش تجربی و محاسباتی

۲-۱- روش

به منظور بررسی توانایی چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) در جذب و حذف آلاینده‌های گازی NF_3 ، N_2H_4 و NO_2 از محیط آبی، از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) استفاده شد. ساختار اولیه‌ی COF مورد استفاده (شکل ۱) به طور کامل برگرفته از داده‌ها و مدل گزارش شده توسط Van der Jagt و همکاران [۳۱] است و در این پژوهش هیچ گونه سنتز تجربی انجام نشده است. جهت وضوح بیشتر، مراحل سنتز گزارش شده در مرجع [۳۱] به اختصار در ادامه آمده است: این COF از واکنش بین تری‌آمین‌های آروماتیک شامل تریس (۴-آمینوفنیل) آمین (TAPB) یا ۱،۳،۵-تریس (۴-آمینوفنیل) بنزن (TAPB) با دی‌انیدریدهای آروماتیک شامل پایروملیتیک دی‌انیدرید (PMDA) یا ۱،۴،۵،۸-نفتالن تتراکربوکسیلیک دی‌انیدرید (NTCDA) به روش حلال گرمایی و با استفاده از مخلوط حلال NMP/متاکرزول و ایزوکیلولین به عنوان کاتالیزور تهیه شده است. (این توضیح صرفاً برای معرفی ساختار مدل به کاررفته در شبیه‌سازی ارائه می‌شود).

۲-۲- روش انجام محاسبات و نرم افزارهای مورد استفاده



شکل ۱. طرحواره‌ای از فرآیند تشکیل COF.

روش دینامیک مولکولی (MD) به عنوان ابزاری محاسباتی قدرتمند، می‌تواند دیدگاه‌های عمیق‌تری درباره‌ی مکانیزم‌های جذب، شناسایی و انتخاب‌پذیری چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) در برابر آلاینده‌های خاص ارائه دهد. این روش، با شبیه‌سازی حرکت ذرات در طول زمان و تحلیل نیروهای بین‌مولکولی، امکان بررسی دقیق رفتار مولکول‌های مهمان درون ساختار متخلخل میزبان را فراهم می‌کند. در این مطالعه، عملکرد یک COF منتخب با ساختاری طراحی شده جهت افزایش برهم‌کنش با ترکیبات الکترون‌دوست، در تماس با سه گاز NO_2 ، NF_3 و N_2H_4 در فاز آبی مورد بررسی قرار گرفته است. تحلیل‌های انجام شده شامل ارزیابی انرژی‌های برهم‌کنش، مسیرهای نفوذ مولکول‌ها به درون منافذ، پایداری ساختاری چارچوب و رفتار فضایی آلاینده‌ها در طول زمان شبیه‌سازی بوده است. دینامیک مولکولی، بر پایه‌ی مکانیک کلاسیک نیوتنی، حرکت اتم‌ها و مولکول‌ها را با استفاده از تابع انرژی پتانسیل مشتق شده از میدان نیرو مدل‌سازی می‌کند. در این تحقیق، شبیه‌سازی‌های MD برای بررسی توانایی جذب واکنشی COF‌ها نسبت به گازهای NF_3 ، N_2H_4 و NO_2 در محیط فاضلاب به کار گرفته شده‌اند. انرژی‌های برهم‌کنش الکترواستاتیک، واندروالسی و انرژی کل برای شناخت ماهیت تعامل گازها با COF مورد تحلیل قرار گرفته است. همچنین، ضرایب انتشار گازها نیز به منظور ارزیابی میزان تحرک آن‌ها در مجاورت زیرلایه‌های مختلف محاسبه شده است. نتایج اولیه نشان می‌دهد که انرژی‌های برهم‌کنش بین COFs و گازهای NF_3 ، N_2H_4 و NO_2 به ترتیب برابر با $-479/51$ ، $-57/10$ و $-10/794$ کیلوژول بر مول هستند. این اختلاف مقادیر، بیانگر تفاوت قابل توجه در قدرت پیونددهی آلاینده‌ها با دیواره‌ی منافذ COFs است و تمایل بالای این چارچوب برای جذب NF_3 را نشان می‌دهد. یافته‌های این پژوهش، نه تنها در فهم بهتر عملکرد انتخابی COFs در جذب آلاینده‌های خطرناک مؤثر است، بلکه مسیر طراحی جاذب‌های پیشرفته برای کاربردهای زیست‌محیطی و حسگری را نیز هموار می‌سازد. ترکیب مواد نوین با ابزارهای محاسباتی دقیق، امکان ارائه‌ی راهکارهای نوآورانه برای پایش و حذف آلاینده‌های نوظهور را فراهم می‌آورد؛ که گامی مؤثر در جهت توسعه‌ی پایدار و حفاظت از سلامت انسان و اکوسیستم‌ها خواهد بود.

در این مطالعه، سه جعبه‌ی شبیه‌سازی طراحی شد که هر کدام شامل ۳۰ مولکول آلایندگی گازی بودند که در اطراف بستر جاذب COFs قرار داشتند (شکل ۲). جعبه‌های شبیه‌سازی دارای ابعاد مکعبی بوده و در سیستم‌های حاوی COF، اندازه‌ای برابر با $10 \times 10 \times 8$ نانومتر مکعب داشتند. در هر سیستم، COFs در مرکز جعبه قرار گرفت و مولکول‌های گازی به صورت تصادفی در فاصله‌ای تقریباً ۲ نانومتر از سطح COFs توزیع شدند. برای شبیه‌سازی محیط آبی طبیعی، از مدل آب TIP3P [۳۳] استفاده شد. انتخاب این مدل به دلیل تعادل مناسب آن میان دقت در توصیف خواص ساختاری و دینامیکی آب و همچنین کارایی محاسباتی مطلوبش صورت گرفت. افزون بر این، مدل مذکور با نیروی میدان به کاررفته کاملاً سازگار است. به منظور جلوگیری از اثرات لبه‌ای و اختلاط میان سلول‌های شبیه‌سازی، شرایط مرزی مناسب اعمال گردید. برهم‌کنش‌های بلندبرد الکترواستاتیکی نیز با بهره‌گیری از روش مش Ewald کنترل شدند. دمای سیستم به وسیله ترموستات Berendsen [۳۴] روی مقدار ۲۹۸ کلوین ثابت نگه داشته شد و فشار نیز با استفاده از باروستات Parrinello-Rahman [۳۵] روی ۱ اتمسفر تنظیم گردید. برای حفظ طول پیوندهای شیمیایی، از الگوریتم LINCS جهت اعمال محدودیت‌ها استفاده شد. پیش از آغاز شبیه‌سازی دینامیک، انرژی کل سیستم برای حذف برهم‌کنش‌های ناخواسته، کمینه‌سازی گردید. سپس شبیه‌سازی MD با گام زمانی ۱/۵ فمتوثانیه برای مدت ۷۰ نانوثانیه اجرا شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

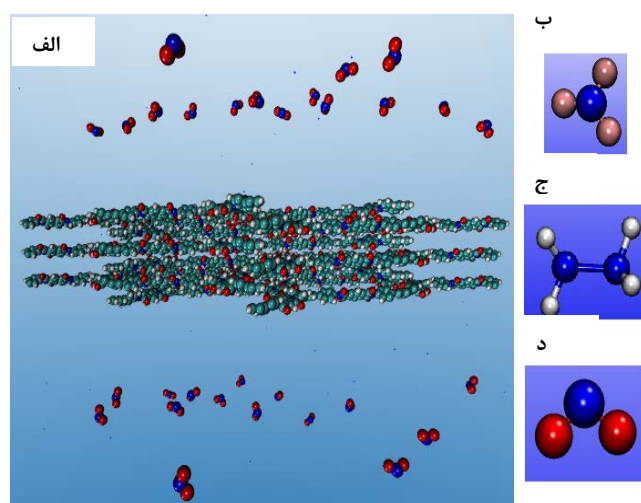
در این مطالعه، شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی به منظور بررسی رفتار جذب سه آلایندگی گازی نمونه شامل NF_3 ، N_2H_4 و NO_2 توسط چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) انجام شد. هدف از این بررسی، ارزیابی عملکرد این ساختارها در جذب آلایندگی‌های هوا برد و کاربردهای احتمالی آن‌ها در فیلتراسیون گازها بود.

سه سیستم مورد بررسی عبارت بودند از:

- (i) COFs/ NF_3
- (ii) COFs/ N_2H_4

تمامی شبیه‌سازی‌ها با استفاده از بسته‌ی نرم‌افزاری GROMACS (نسخه ۲۰۱۹/۲) [۳۲] انجام شد. به منظور بررسی توانایی چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) در جذب و حذف آلایندگی‌های گازی NF_3 ، N_2H_4 و NO_2 از محیط آبی، از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) استفاده شد. ساختار اولیه‌ی COF مورد استفاده (شکل ۱) بر اساس داده‌های گزارش شده توسط Van der Jagt و همکاران [۳۱] انتخاب شده است و در این پژوهش هیچ سنتز تجربی انجام نشده است. مدل نانوماده COF با استفاده از نرم‌افزار GaussView 06 ساخته شد. برای تولید فایل‌های پارامتر و توپولوژی سازگار با GROMACS از ابزار SwissParam استفاده گردید. ساختار لیگاند اتصال‌دهنده COF از پایگاه داده PubChem فرمت (SDF) دریافت و در GaussView وارد شد. جعبه‌های شبیه‌سازی شامل COF و ۳۰ مولکول آلایندگی بودند که در اطراف سطح COF قرار گرفتند (شکل ۲). سایر جزئیات شبیه‌سازی شامل میدان نیرو، مدل آب، ترموستات، باروستات، الگوریتم‌های محدودیت و مدت شبیه‌سازی مطابق متن اصلی ذکر شده است.

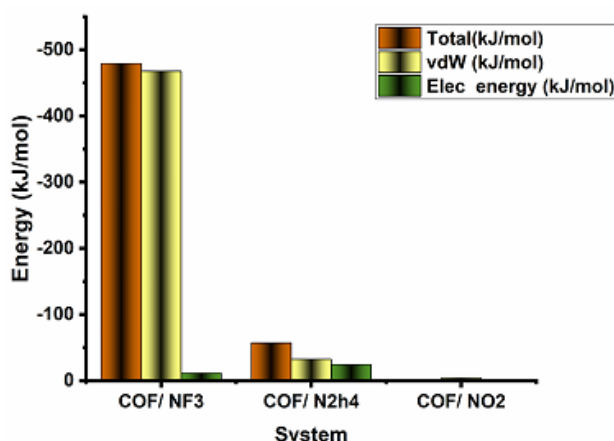
پارامترهای میدان نیرو برای COFs و مولکول‌های گازی بر پایه‌ی نیرومیدان CHARMM36 [۳۳] تعریف گردید. همچنین، بارهای جزئی آن‌ها با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی در سطح نظری M06-2X/6-31G** تعیین گردید.



شکل ۲. تصویر اولیه‌ای از سیستم‌های مورد مطالعه برای مثال (الف) COFs/ NO_2 و همچنین ساختار مولکولی گازهای مورد بررسی (ب) NF_3 ، (ج) N_2H_4 ، (د) NO_2 .

جدول ۱. مقادیر انرژی‌های لنارد-جونز (LJ)، انرژی الکترواستاتیک و انرژی کل (جمع LJ و الکترواستاتیک) برای سیستم‌های COFs با مولکول‌های گازی NF_3 ، N_2H_4 و NO_2 به واحد کیلوژول بر مول (kJ/mol).

سیستم	LJ(kJ/mol)	Electrostatic(kJ/mol)	انرژی کل (LJ+ Electrostatic)
COF/ NF_3	-۴۶۷/۹۲۸	-۱۱/۵۸۴۱	-۴۷۹/۵۰۷۱
COF/ N_2H_4	-۳۲/۴۹۵۸	-۲۴/۶۱۰۷	-۵۷/۱۰۵۹
COF/ NO_2	-۳/۹۴۸۲۷	۱۴/۷۴۳۱	۱۰/۷۹۴۸۳



شکل ۴. میانگین انرژی‌های برهم‌کنش الکترواستاتیک، انرژی وان‌دروالس و انرژی کل بین اجزای آلایندگی‌های گازی و چارچوب‌های آلی فلزی.

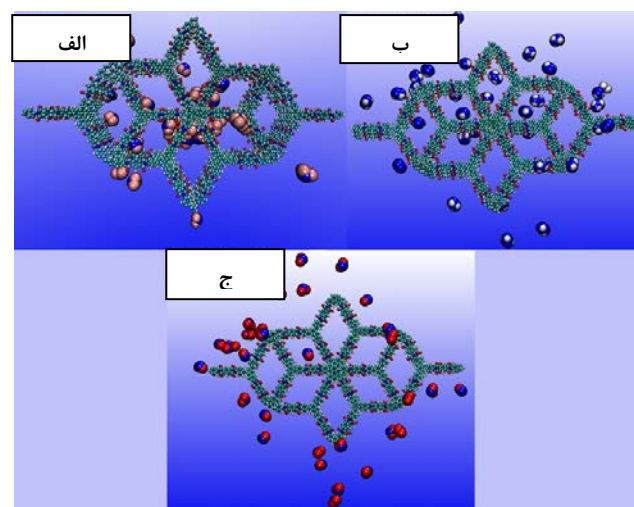
برای نفوذ به کانال‌های داخلی COFs محدود شده و تماس مستقیم با مکان‌های جذب فعال کاهش یابد. در نتیجه، انرژی جذب کلی پایین‌تر خواهد بود. در مقابل، مولکول‌هایی با ابعاد و ساختار مناسب‌تر (مانند NF_3) که انعطاف‌پذیری نسبی بالاتری حفظ می‌کنند، قادرند راحت‌تر به درون ساختار COFs نفوذ کرده و تماس نزدیک‌تری با سطوح فعال برقرار کنند. این امر منجر به افزایش قابل‌توجهی در برهم‌کنش‌های وان‌دروالس و الکترواستاتیک می‌شود که به نوبه خود، جذب مؤثرتر و پایدارتر را رقم می‌زند. در میان سه آلایندگی مورد بررسی، NF_3 قوی‌ترین برهم‌کنش با COFs را نشان می‌دهد. این نتیجه به ویژگی‌های ساختاری و الکترونیکی NF_3 مربوط می‌شود. مولکولی متشکل از یک اتم نیتروژن و سه اتم فلوئور، که به دلیل الکترون‌گاتیویته بالا و گشتاور دوقطبی قوی، توانایی بیشتری برای برقراری برهم‌کنش‌های قوی الکترواستاتیک دارد. از سوی دیگر، هسته آروماتیک COFها شامل دامنه‌های مزدوج π ، مانند تریس (۴-آمینوفنیل) آمین (TAPA) و ۱،۳،۵-تریس (۴-آمینوفنیل) بنزن

(iii) COFs/ NO_2

شکل ۳، پیکربندی‌های تعادلی این سیستم‌ها را پس از گذشت ۷۰ نانوثانیه از شبیه‌سازی نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که مولکول‌های آلایندگی الگوی جذب دوگانه از خود نشان می‌دهند؛ به این صورت که بخشی از مولکول‌ها به سطح خارجی COFs متصل شده و بخشی دیگر به درون حفره‌های متخلخل چارچوب نفوذ می‌کنند. این رفتار دوگانه منجر به افزایش برهم‌کنش‌های میزبان-مهمان می‌شود که احتمالاً تحت تأثیر هم‌افزایی نیروهای وان‌دروالس و اثر محصورسازی^۱ در ساختار COFs است. تحلیل انرژی برهم‌کنش‌ها نشان می‌دهد که میزان جذب گازها به شدت وابسته به نوع آلایندگی است. انرژی‌های برهم‌کنش کل بین COFs و گازهای مختلف به ترتیب زیر است:

NF_3 : -479.51 kJ/mol، N_2H_4 : -57.10 kJ/mol و NO_2 : 10.79 kJ/mol

این داده‌ها نشان‌دهنده قوی‌ترین جذب برای NF_3 و ضعیف‌ترین برای NO_2 هستند. در تحلیل دقیق‌تر انرژی‌ها که در جدول ۱ و شکل ۴ آورده شده است، مشخص شد که هر دو مؤلفه‌ی وان‌دروالس و الکترواستاتیک نقش اساسی در فرآیند جذب دارند. سیستم‌هایی که در آن‌ها برهم‌کنش‌های بین مولکولی قوی‌تر هستند، معمولاً با کاهش انعطاف‌پذیری ساختاری مولکول‌ها مواجه می‌شوند. این امر باعث می‌شود که توانایی آن‌ها

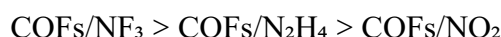


شکل ۳. تصاویر نهایی از سیستم‌های مورد مطالعه. (الف) NF_3 /COFs، (ب) N_2H_4 /COFs و (ج) NO_2 /COFs.

¹ Confinement effect

(TAPB) است که زمینه‌ساز انباشتگی π - π مؤثر با ساختارهای قطبی و مزدوج آلاینده‌ها می‌شود. این انباشتگی قوی می‌تواند باعث شود که برخی از مولکول‌های جذب‌شونده به جای نفوذ به درون حفره‌ها، روی سطح باقی بمانند و در نتیجه، امکان نفوذ سایر مولکول‌ها به درون چارچوب محدود شود. شکل ۴ که با نمایش میانگین انرژی برهم‌کنش‌ها در ۷۰ نانوثانیه پایانی شبیه‌سازی، این یافته‌ها را تأیید می‌کند. به‌طور کلی، داده‌ها حاکی از آن هستند که ساختار و خواص الکترونی آلاینده‌ها به همراه هندسه و خواص سطحی COFs نقش تعیین‌کننده‌ای در کارایی جذب ایفا می‌کنند. به عبارت دیگر، نتایج شبیه‌سازی‌ها نشان دادند که سیستم COFs/NF₃ قوی‌ترین برهم‌کنش کلی را در میان سه سیستم مورد بررسی دارد، به‌طوری‌که انرژی واندروالسی آن به‌طور قابل‌توجهی منفی و برابر با ۴۶۷/۹۳ - کیلوژول بر مول است. این مقدار بالا نشان‌دهنده‌ی جذب فیزیکی قوی و تماس نزدیک بین مولکول NF₃ و سطح COFs می‌باشد. نکته‌ی قابل‌توجه آن است که انرژی الکترواستاتیکی این سیستم نسبتاً ضعیف (۱۱/۵۸ - کیلوژول بر مول) بوده، اما غالب بودن نیروهای پراکندگی و وجود تعداد زیاد پیوندهای هیدروژنی مشاهده‌شده، به‌خوبی این پایداری را توجیه می‌نماید. منشأ این رفتار را می‌توان به الکترون‌گاتیوی بالا و قطب‌پذیری قابل‌توجه اتم‌های فلوئور در NF₃ نسبت داد که موجب تقویت نیروهای پراکندگی و تسهیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی به‌عنوان گیرنده‌های مؤثر می‌گردد. در سیستم COFs/N₂H₄، انرژی واندروالسی در حد متوسط (۳۲/۵۰ - کیلوژول بر مول) و در عوض، انرژی الکترواستاتیکی آن منفی‌تر از NF₃ و برابر با ۲۴/۶۱ - کیلوژول بر مول محاسبه شد. این نتایج نشان می‌دهد که هرچند جذب فیزیکی در این سیستم نسبت به NF₃ ضعیف‌تر است، اما نیروهای الکترواستاتیکی نقش کلیدی‌تری در پایداری کمپلکس COFs/N₂H₄ ایفا می‌کنند. وجود گروه‌های عاملی آمین (-NH₂) در ساختار مولکول هیدرازین، که دهنده‌های قوی پیوند هیدروژنی هستند، امکان تشکیل پیوندهای هیدروژنی مؤثر با سطح COF را فراهم کرده است. در نتیجه، تعادلی بین برهم‌کنش‌های پراکندگی و الکترواستاتیکی ایجاد شده که منجر به پایداری متوسط این سیستم می‌شود.

در مقابل، سیستم COFs/NO₂ ضعیف‌ترین برهم‌کنش کلی را از خود نشان داد. انرژی واندروالسی در این سیستم بسیار پایین (۳/۹۴۸ - کیلوژول بر مول) و انرژی الکترواستاتیکی آن به‌طور غیرمنتظره‌ای مثبت (۱۴/۷۴۳ کیلوژول بر مول) بود. این مقدار مثبت نشان‌دهنده‌ی وجود دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین مولکول NO₂ و سطح COFs می‌باشد. این رفتار با تعداد اندک پیوندهای هیدروژنی مشاهده‌شده بین NO₂ و چارچوب COFs و همچنین تمایل بیشتر NO₂ برای برهم‌کنش با مولکول‌های آب کاملاً هم‌خوانی دارد. به‌نظر می‌رسد که ناسازگاری فضایی و الکترواستاتیکی بین مولکول NO₂ و سطح COFs، که می‌تواند ناشی از عدم تطابق جهت‌گیری‌های دوقطبی یا توزیع بار باشد، منجر به کاهش تمایل به جذب سطحی و افزایش تمایل به انحلال در فاز آبی شده است. با درنظر گرفتن نتایج حاصل از تحلیل پیوندهای هیدروژنی و انرژی‌های بین‌مولکولی، می‌توان سیستم‌ها را از نظر قدرت جذب و میل ترکیبی به COFs به‌ترتیب زیر رتبه‌بندی کرد:

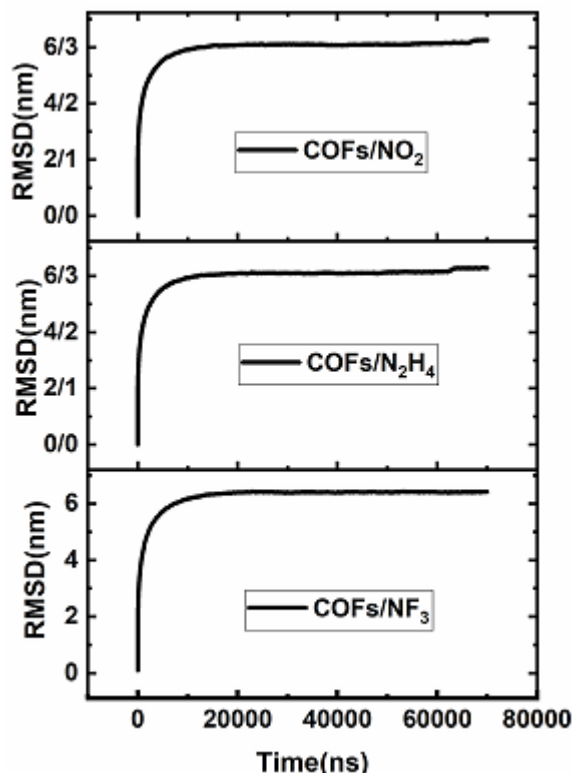


این نتایج به‌خوبی نشان می‌دهند که تعامل بین قطبیت مولکولی، قابلیت تشکیل پیوندهای هیدروژنی و پروفایل انرژی‌های بین‌مولکولی، نقش تعیین‌کننده‌ای در رفتار جذب آلاینده‌های گازی روی سطح COFs دارد. به‌طور خاص، وجود مکان‌های فعال برای پیوند هیدروژنی و سازگاری الکترواستاتیکی، موجب افزایش انتخاب‌پذیری و جذب مؤثر برخی از گازها نسبت به سایرین می‌شود.

۳-۲- پایداری سیستم‌های شبیه‌سازی شده (RMSD)

به‌منظور بررسی پایداری ساختاری سیستم‌های شبیه‌سازی شده و اطمینان از رسیدن آن‌ها به حالت تعادل دینامیکی، مقدار انحراف جذر میانگین مربعات (RMSD) برای هر دو جزء چارچوب‌های آلی کووالانسی و مولکول‌های گازی جذب‌شونده محاسبه و تحلیل شد. نمودار تغییرات RMSD برحسب زمان برای سیستم‌های مختلف در شکل ۵ ارائه شده است. این نمودارها اطلاعات ارزشمندی در خصوص رفتار دینامیکی و پایداری کلی سیستم‌ها ارائه می‌دهند.

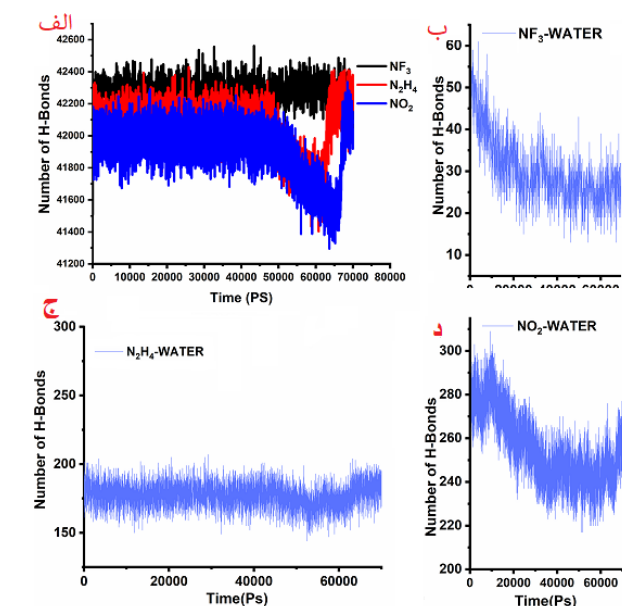
در بررسی نقش پیوند هیدروژنی در برهمکنش آلاینده‌های سمی با سطح چارچوب‌های آلی کووالانسی، سه سیستم COFs/NF_3 ، $\text{COFs}/\text{N}_2\text{H}_4$ و COFs/NO_2 مورد مطالعه قرار گرفتند. این تحلیل بر تعداد و توزیع پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده، هم بین مولکول‌های گاز و سطح COFs و هم بین مولکول‌های گاز و مولکول‌های آب موجود در سیستم، متمرکز بود. نتایج ارائه‌شده در شکل ۶ نشان می‌دهند که سیستم COFs/NF_3 بیشترین تعداد پیوند هیدروژنی بین مولکول گاز و سطح COFs را داراست. این افزایش تعداد پیوندهای هیدروژنی را می‌توان به الکترونگاتیوی بالای اتم‌های فلوئور در NF_3 نسبت داد که به عنوان گیرنده‌های کارآمد پیوند هیدروژنی عمل می‌کنند. به همین دلیل، برهمکنش قوی بین NF_3 و سطح COFs منجر به کاهش تشکیل پیوند هیدروژنی NF_3 با مولکول‌های آب شده است، به گونه‌ای که حداقل پیوند هیدروژنی NF_3 با آب مشاهده شد. این رفتار نشان‌دهنده جذب قوی و انتخابی NF_3 روی سطح COFs است، به طوری که مولکول‌های NF_3 از طریق برهمکنش‌های پایدار پیوند هیدروژنی محکم در چارچوب COFs نگه داشته می‌شوند. در مقابل، سیستم $\text{COFs}/\text{N}_2\text{H}_4$ تعداد متوسطی از پیوندهای هیدروژنی با سطح COFs نشان داد. وجود گروه‌های عاملی $-\text{NH}_2$ در



شکل ۵. RMSD (انحراف معیار ریشه دوم میانگین) مولکول‌های NF_3 - N_2H_4 - NO_2 در طول زمان شبیه‌سازی، جهت بررسی پایداری ساختاری با سیستم COFs .

در تمامی سیستم‌ها، مشاهده شد که مقادیر RMSD پس از گذشت حدود ۰/۸ نانوثانیه به یک روند پایدار همراه با نوسانات کم‌دامنه می‌رسند. این رفتار نشان‌دهنده‌ی آن است که هم ساختار COFs و هم توزیع فضایی مولکول‌های گازی، پس از طی یک بازه زمانی کوتاه، به تعادل دینامیکی رسیده و ساختاری پایدار در سیستم‌ها شکل گرفته است. چنین تثبیتی، پیش‌شرطی ضروری برای تحلیل دقیق فرآیندهای جذب و رهائش گازها محسوب می‌شود. علاوه بر این، کاهش تدریجی در دامنه تغییرات RMSD در طول زمان، بیانگر آن است که سیستم‌ها تمایل دارند پیکربندی‌های فضایی پایدار خود را حفظ کنند. ویژگی که برای کاربردهای عملی نظیر تصفیه هوا، حذف آلاینده‌ها از آب یا توسعه حسگرهای شیمیایی، اهمیت بالایی دارد. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که چارچوب‌های آلی کووالانسی در تمامی شرایط شبیه‌سازی شده به تعادل ساختاری مناسبی دست یافته‌اند و از پایداری دینامیکی مطلوبی برخوردارند.

۳-۳- تحلیل و تفسیر پیوند هیدروژنی



شکل ۶. تعداد پیوندهای هیدروژنی در سیستم‌های حاوی (الف) NF_3 ، N_2H_4 و NO_2 (ب) بین مولکول‌های NF_3 و آب، (ج) بین مولکول‌های N_2H_4 و آب و (د) بین مولکول‌های NO_2 و آب.

به سطح COFs است. در سیستم COFs/N₂H₄، تعداد متوسطی پیوند هیدروژنی با سطح COF تشکیل شد. انرژی LJ ضعیفتر (۳۲/۴۹- کیلوژول بر مول) نسبت به NF₃ بود، اما انرژی الکترواستاتیکی منفیتر (۲۴/۶۱- کیلوژول بر مول) بود که نشان دهنده اهمیت برهمکنش های قطبی در پایداری این سیستم است. حضور گروه های آمین در هیدرازین، پیوند هیدروژنی را به عنوان دهنده تسهیل می کند و برهمکنش متوسط با COFs و مولکول های آب اطراف را پشتیبانی می کند.

در مقابل، سیستم COFs/NO₂ ضعیفترین پیوند هیدروژنی را با سطح COFs نشان داد، که با انرژی برهمکنش LJ بسیار پایین (۳/۹۵- کیلوژول بر مول) و انرژی الکترواستاتیکی مثبت (۱۴/۷۴ کیلوژول بر مول) همراه بود، که دلالت بر برهمکنش های الکترواستاتیک دافعه دارد. این یافته ها همچنین توجیه کننده تعداد بیشتر پیوندهای هیدروژنی بین NO₂ و مولکول های آب اطراف است که بیانگر حل شدگی بالاتر NO₂ و اتصال کمتر آن به چارچوب COF است. این افزایش در پایداری جذب و حذف مؤثر آلاینده ها بسیار مهم است، زیرا میل ترکیبی بین چارچوب COFs و مولکول های آلاینده را افزایش می دهد. نکته مهم این است که در این سیستم ها تعداد پیوندهای هیدروژنی بین آلاینده ها و مولکول های آب کاهش یافته و نقش پیوند هیدروژنی در فرآیند جذب تقویت می شود. در نهایت، سیستم ها را می توان از نظر قدرت برهمکنش و پتانسیل جذب به صورت زیر رتبه بندی کرد:

$$\text{COFs/NF}_3 > \text{COFs/N}_2\text{H}_4 > \text{COFs/NO}_2$$

این رتبه بندی توسط تجزیه و تحلیل پیوندهای هیدروژنی و داده های انرژی پشتیبانی شده و نشان می دهد که پیوند هیدروژنی قوی همراه با برهمکنش های الکترواستاتیک و پراکندگی مطلوب، عوامل کلیدی در جذب مؤثر آلاینده ها روی سطوح COFs هستند.

۳-۴- تحلیل شعاع ژیراسیون (Rg)

به منظور بررسی پایداری ساختاری و فشردگی فضایی چارچوب های آلی کووالانسی در حضور گازهای مختلف، تحلیل شعاع ژیراسیون (Rg) بر پایه داده های حاصل از شبیه سازی

هیدرازین، به عنوان دهنده های قوی پیوند هیدروژنی، زمینه ساز برهمکنش مناسب با سطح COFs است. با این حال، به دلیل قطبیت نسبتاً کمتر و تعداد اتم های الکترونگاتیو کمتر نسبت به NF₃، این برهمکنش ها نسبت به NF₃ هم ضعیف تر و هم کمتر انتخابی هستند. به همین دلیل، پیوندهای هیدروژنی متوسطی هم با سطح COFs و هم با مولکول های آب مشاهده شد که نشان دهنده برهمکنش متعادل تر مولکول های N₂H₄ با هر دو محیط است. سیستم COFs/NO₂ کمترین تعداد پیوندهای هیدروژنی را با سطح COFs نشان داد. اگرچه NO₂ دارای ویژگی های قطبی است، اما مکان های مناسبی برای تشکیل پیوند هیدروژنی با چارچوب COFs ارائه نمی دهد. در مقابل، پیوندهای هیدروژنی بیشتری بین NO₂ و مولکول های آب اطراف آن تشکیل شده است. این نشان می دهد که مولکول NO₂ بیشتر در محیط حلال (آب) باقی مانده و اتصال کمتری به سطح COFs دارد که دلالت بر میل ترکیبی ضعیف تر جذب آن دارد. به طور کلی، روند قدرت برهمکنش های پیوند هیدروژنی با سطح COFs به صورت زیر است:

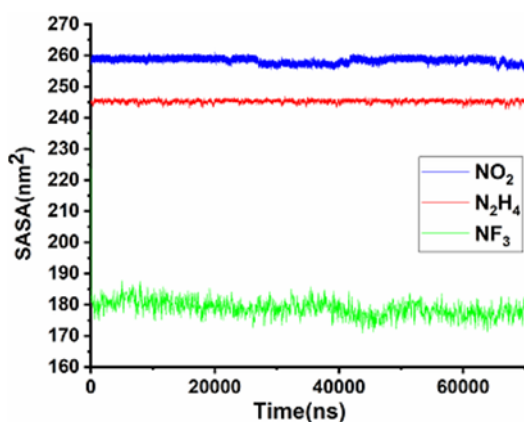
$$\text{COFs/NF}_3 > \text{COFs/N}_2\text{H}_4 > \text{COFs/NO}_2$$

در مقابل، روند تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین آلاینده ها و مولکول های آب، عکس این ترتیب است. این رابطه معکوس رقابت بین حلالیت و جذب سطحی را نشان می دهد، به گونه ای که برهمکنش های سطحی قوی تر، تشکیل پیوندهای هیدروژنی با آب را کاهش داده و نقش کلیدی پیوند هیدروژنی را در تعیین راندمان جذب آلاینده ها روی COF ها برجسته می کند. در سیستم COFs/NF₃، بیشترین تعداد پیوندهای هیدروژنی با سطح COFs مشاهده شد که با انرژی برهمکنش قوی لنارد-جونز (LJ) برابر با ۴۹۷/۹۳- کیلوژول بر مول همبستگی دارد. اگرچه انرژی الکترواستاتیکی نسبتاً کم ۱۱/۵۸- (کیلوژول بر مول) است، غلبه نیروهای واندروالسی احتمالاً به دلیل قطبش پذیری و الکترونگاتیوی بالای اتم های فلوئور باعث تقویت برهمکنش های پراکندگی و تسهیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی به عنوان گیرنده های مؤثر شده است. در نتیجه، این سیستم همچنین کمترین تعداد پیوندهای هیدروژنی بین مولکول NF₃ و آب را نشان می دهد که بیانگر جذب انتخابی و میل ترکیبی قوی NF₃

مستمر و مؤثر مواد جاذب ایفا می‌کند. به‌طور کلی، نتایج تحلیل Rg مؤید آن است که COF ها نه‌تنها قادر به جذب مؤثر گازهای آلاینده هستند، بلکه این کار را بدون آسیب رساندن به انسجام ساختاری خود انجام می‌دهند. این ویژگی، COFs را به گزینه‌ای مناسب برای کاربرد در سیستم‌های جذب و تصفیه گاز تبدیل می‌کند.

۳-۵- تحلیل سطح در دسترس حلال (SASA)

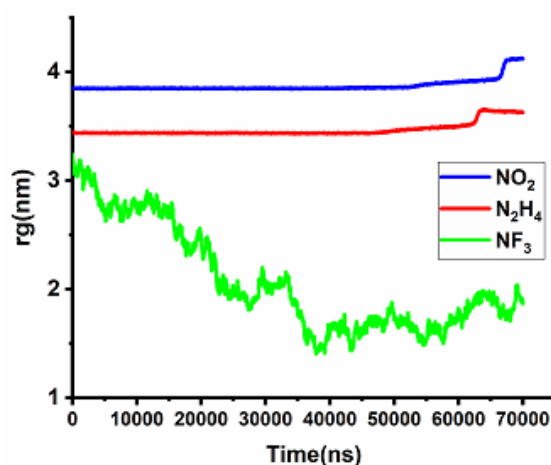
برای بررسی بیشتر تأثیر جذب مولکول‌های گازی بر ساختار COF جاذب و ارزیابی تغییرات سطحی ناشی از برهم‌کنش‌های میزبان-مهمان، تحلیل سطح در دسترس حلال (SASA) برای سیستم‌های شبیه‌سازی شده انجام شد. این کمیت، نشان‌دهنده‌ی میزان سطحی از ساختار است که می‌تواند در تماس مستقیم با مولکول‌های حلال (در اینجا، آب) قرار گیرد و در نتیجه معیاری برای سنجش تغییرات سطحی ناشی از جذب یا نفوذ مولکول‌ها به شمار می‌رود. نتایج تحلیل SASA که در شکل ۸ نمایش داده شده‌اند، بیانگر آن هستند که در حضور گازهای مختلف (NF_3 ، N_2H_4 و NO_2)، سطح در دسترس حلال COFs دچار نوسانات جزئی اما قابل‌تحلیل شده است. این نوسانات نشان می‌دهند که بخشی از سطح COFs در اثر جذب مولکول‌های گاز، موقتاً پوشانده یا درگیر برهم‌کنش شده و بنابراین از دسترس حلال خارج شده است. در سیستم COFs/NF_3 کاهش محسوس‌تری در مقدار SASA مشاهده می‌شود. این کاهش را می‌توان به دلیل



شکل ۸. بررسی سطح در دسترس حلال (SASA) مولکول‌های گازی NF_3 ، N_2H_4 و NO_2 برای درک بهتر تعامل آن‌ها با محیط آبی، تحت تأثیر حضور چارچوب‌های آلی فلزی (COFs).

دینامیک مولکولی انجام شد. شعاع ژیراسیون یکی از شاخص‌های مهم برای ارزیابی توزیع فضایی اتم‌ها نسبت به مرکز جرم ساختار است و معیاری از میزان تراکم یا گستردگی ساختار در فضا محسوب می‌شود.

نتایج حاصل، که در شکل ۷ ارائه شده‌اند، نشان می‌دهند که مقدار Rg در طول زمان شبیه‌سازی برای هر سه سیستم COFs/NF_3 ، $\text{COFs}/\text{N}_2\text{H}_4$ و COFs/NO_2 در محدوده‌ای نسبتاً پایدار باقی مانده است. این پایداری حاکی از آن است که ساختار COF در برابر نفوذ گازهای آلاینده دچار تغییر شکل یا گسترش قابل‌توجهی نشده است. به بیان دیگر، چارچوب آلی موفق شده است بدون تغییر در هندسه فضایی خود، مولکول‌های گاز را جذب کند. شایان ذکر است که سیستم‌های گاز/COFs، مانند COFs/NF_3 ، $\text{COFs}/\text{N}_2\text{H}_4$ و COFs/NO_2 ، مقادیر Rg حتی کوچک‌تری (حدود ۲ تا ۴ نانومتر) نشان می‌دهند. گونه NF_3 برهم‌کنش‌ها با سطح COF را افزایش می‌دهد و منجر به بسته‌بندی سفت‌تر و کاهش Rg کلی می‌شود. این انعطاف‌پذیری کاهش‌یافته منجر به ساختار منظم‌تر یا محدودتر می‌شود که منجر به مقادیر Rg پایدارتر و کوچک‌تر می‌شود. ثبات Rg نشان می‌دهد که تعاملات میان COF و مولکول‌های گاز، به‌گونه‌ای پیش رفته‌اند که ساختار اصلی چارچوب حفظ شده و از فروپاشی یا باز شدن بیش از حد آن جلوگیری شده است. این ویژگی اهمیت زیادی در کاربردهای عملی دارد، چرا که پایداری ساختاری در طول زمان و در شرایط مختلف محیطی، نقش کلیدی در عملکرد



شکل ۷. بررسی پویایی ساختاری مولکول‌های گازی NF_3 ، N_2H_4 و NO_2 از طریق شعاع ژیراسیون (Rg)، برای ارزیابی تغییرات فشردگی و پایداری در سیستم‌های COFs.

سطح در دسترس حلال، پتانسیل بیشتری برای تشکیل کمپلکس‌های پایدار در فاز آبی دارند. بر اساس روندهای مشابهی که در مطالعات مشاهده شده است، کاهش تدریجی SASA در اثر برهم‌کنش‌های قوی میان سطح جاذب و ترکیب هدف می‌تواند به کاهش تحرک سطحی و در نتیجه افزایش اثربخشی فرآیند جذب منجر شود. این موضوع در مورد سیستم‌های COFs نیز صدق می‌کند؛ جایی که برهم‌کنش‌های مؤثر مانند پیوندهای هیدروژنی، نیروهای واندروالس و انباشتگی π - π میان سطح COF و مولکول‌های گاز باعث کاهش نسبی SASA در طول شبیه‌سازی می‌شود، که نشان‌دهنده جذب مؤثرتر و تشکیل برهم‌کنش‌های پایدارتر است. در مجموع، یافته‌های این تحلیل از این نظر پشتیبانی می‌کند که طراحی COF‌هایی با سطح در دسترس حلال بالا و قابلیت تعامل قوی با مولکول‌های هدف می‌تواند منجر به بهبود عملکرد آنها در کاربردهای حذف آلودگی، جداسازی، و تصفیه گاز در محیط‌های آبی گردد.

۳-۶- تحلیل تابع توزیع شعاعی (RDF)

برای درک بهتر نحوه‌ی قرارگیری و رفتار مولکول‌های گازی در مجاورت سطح چارچوب‌های آلی کووالانسی و ارزیابی نوع و شدت برهم‌کنش‌های میان آن‌ها، تحلیل تابع توزیع شعاعی (RDF) انجام شد. RDF اطلاعات ارزشمندی درباره‌ی احتمال یافتن یک مولکول گاز در فاصله مشخصی از سطح COFs ارائه می‌دهد و به شناسایی نواحی برهم‌کنش قوی و نحوه تجمع مولکول‌ها در اطراف زیرلایه کمک می‌کند. نتایج RDF که در شکل ۹ نمایش داده شده‌اند، نشان می‌دهند که سیستم COFs/NF₃ دارای شدت پیک بسیار بالاتری در مقایسه با سایر سیستم‌هاست. این موضوع بیانگر آن است که مولکول‌های NF₃ تمایل بیشتری برای تجمع در نزدیکی سطح COF دارند و به احتمال زیاد، برهم‌کنش‌های قوی‌تر یهیم از نوع الکترواستاتیکی و هم انباشتگی π - π با سطح جاذب برقرار می‌کنند. بر اساس این تحلیل، بیشترین شدت RDF برای COFs/NF₃ در فاصله حدود ۰/۴۰ نانومتر از سطح COF مشاهده شده است؛ این فاصله، مکان غالب حضور NF₃ در نزدیکی نواحی فعال سطحی را مشخص می‌کند و با ناحیه‌ی مؤثر برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی مطابقت دارد. در مقابل،

اندازه کوچک، قطبیت بالا و قابلیت برهم‌کنش مؤثرتر NF₃ با سطح COF نسبت داد که موجب می‌شود این مولکول‌ها بیشتر سطح را اشغال کرده و ناحیه کمتری برای تماس با حلال باقی بماند. در مقابل، در سیستم COFs/NO₂ مقدار SASA نسبتاً ثابت باقی مانده است، که نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های سطحی ضعیف‌تر و نفوذ کمتر این گاز به ساختار COF است. به‌طور کلی، کاهش در مقدار SASA پس از برهم‌کنش مولکول‌های گازی با COFs را می‌توان نشانه‌ای از شکل‌گیری نواحی فعال جذب و درگیری سطح COFs در برهم‌کنش‌های میزبان-مهمان دانست. در عین حال، حفظ پایداری نسبی مقدار SASA در بلندمدت تأیید می‌کند که ساختار کلی COFs تحت تأثیر جذب گاز دچار تخریب یا فروپاشی نشده است. این نتایج به‌خوبی نشان می‌دهند که COF‌ها ضمن حفظ یکپارچگی ساختاری خود، قادر به تعامل سطحی مؤثر با مولکول‌های گاز هستند و می‌توانند به‌عنوان جاذب‌هایی پایدار و مؤثر در سیستم‌های حذف آلاینده‌های گازی به‌کار روند. مقادیر میانگین مساحت سطح قابل دسترس برای حلال آب‌گریز برای NF₃/N₂H₄ و NO₂-COF‌ها به ترتیب ۱۸۰/۴۲ نانومتر مربع، ۲۶۰/۲۱ نانومتر مربع و ۲۴۵/۳۴ نانومتر مربع است. کمترین مقدار SASA متعلق به COFs/NF₃ (۱۸۰/۴۲ نانومتر مربع) است و بالاترین مقادیر SASA مشاهده شده برای COFs/NO₂ (۲۶۰/۲۱ نانومتر مربع) تأیید می‌کند که سیستم NO₂-COFs دارای مساحت سطح بیشتری برای برهم‌کنش با مولکول‌های آب است. این یافته‌ها تطابق خوبی بین پیش‌بینی تجربی ما و داده‌های نظری و تجربی دینگ [۳۶]، قهاری [۳۷]، اختری [۳۸]، قاسمی [۳۹]، براتی [۳۹]، برید [۴۰] و همکاران نشان می‌دهند این ویژگی می‌تواند به‌طور بالقوه باعث افزایش خواص حلال‌پذیری و اثربخشی کلی COF‌ها در محیط‌های آبی شود. این مزیت، به‌ویژه در کاربردهایی که شامل جذب، انتقال و آزادسازی کنترل‌شده‌ی گونه‌های گازی در فاز مایع یا محیط‌های زیستی و زیست‌محیطی هستند، بسیار حائز اهمیت است. علاوه براین، این برهم‌کنش‌های سطحی تقویت‌شده می‌توانند شرایط مناسبی را برای تجمع انتخابی مولکول‌های هدف در اطراف سطح COF فراهم کنند. در مقایسه با سیستم COFs/NO₂ که سطح تماس کمتری با آب دارد، سیستم‌های COFs/NF₃ و COFs/N₂H₄، از طریق افزایش

تفاوت در شدت و فاصله پیک‌های RDF مستقیماً با افزایش احتمال جذب مؤثرتر در سیستم COFs/NF_3 در ارتباط است، که برای طراحی مواد جاذب کارآمد در حذف این نوع گازها، اهمیت بالایی دارد.

۳-۷- تحلیل چگالی

برای بررسی توزیع فضایی مولکول‌های گاز اطراف سطح چارچوب‌های آلی کووالانسی، تحلیل چگالی بر اساس داده‌های استخراج‌شده از مسیر شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در راستای محور Z انجام شد. این تحلیل، الگوی تجمع مولکول‌های گازی در مجاورت سطح را نمایش داده و درک عمیق‌تری از تمایل گازها برای جذب و برهم‌کنش با سطح COF فراهم می‌سازد. نمودارهای چگالی در شکل ۱۰ نشان می‌دهند که در سیستم COFs/NF_3 ، چگالی مولکول‌های NF_3 در نزدیکی سطح COFs بسیار بالا بوده و یک پیک تیز و مشخص در فاصله نزدیک به صفر (۰ نانومتر) از سطح مشاهده می‌شود. این پیک برجسته نشان‌دهنده آن است که بخش قابل‌توجهی از مولکول‌های NF_3 درون منافذ یا در مجاورت مستقیم سطح COF تجمع یافته‌اند؛ که مؤید برهم‌کنش قوی و تمایل بالای این گاز برای جذب سطحی مؤثر می‌باشد. در مقابل، در سیستم‌های $\text{COFs/N}_2\text{H}_4$ و COFs/NO_2 ، پروفایل‌های چگالی دارای پیک‌هایی با شدت کمتر و پراکندگی بیشتر هستند. این وضعیت حاکی از توزیع یکنواخت‌تر و جذب سطحی ضعیف‌تر این مولکول‌هاست. به‌طور خاص، عدم وجود پیک‌های تیز در نزدیکی سطح COFs نشان می‌دهد که این گازها تمایل کمتری به تجمع در مجاورت سطح دارند و احتمالاً در ناحیه توده‌ای^۱ پراکنده باقی مانده‌اند. همچنین، نوسانات مشاهده‌شده در منحنی‌های چگالی ممکن است ناشی از وجود منافذ، حفره‌ها و ناهمگنی‌های ساختاری در چارچوب COF باشد که منجر به ایجاد الگوهای غیریکنواخت در توزیع گازها می‌گردد به‌طور کلی، نتایج تحلیل چگالی تأکید می‌کند که: سیستم COFs/NF_3 دارای بیشترین تراکم مولکولی در نزدیکی سطح است؛ سیستم‌های $\text{COFs/N}_2\text{H}_4$ و COFs/NO_2 چگالی کمتری در

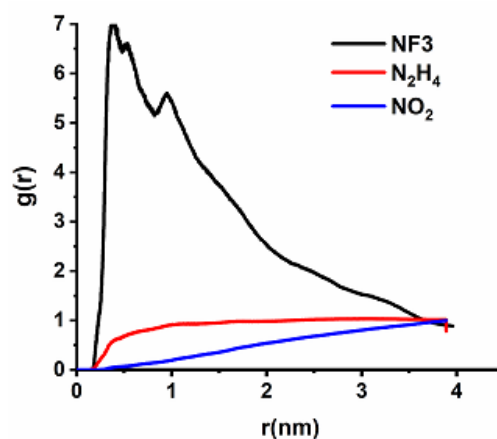
سیستم‌های $\text{COFs/N}_2\text{H}_4$ و COFs/NO_2 پیک‌های RDF بسیار ضعیف‌تری نشان می‌دهند. این بدان معناست که احتمال حضور این گازها در نزدیکی سطح COF کمتر است و در نتیجه، شدت و پایداری برهم‌کنش‌های آن‌ها نسبت به NF_3 ضعیف‌تر است این تفاوت در رفتار، می‌تواند به چند عامل نسبت داده شود:

(۱) قطبیت بالاتر و ساختار متقارن‌تر NF_3 نسبت به دو گاز دیگر، که امکان برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک قوی‌تر با گروه‌های فعال COF را فراهم می‌کند.

(۲) حجم مولکولی و هندسه فضایی مناسب‌تر NF_3 ، که باعث می‌شود این مولکول به راحتی در مجاورت منافذ و سطوح COF قرار گیرد.

(۳) احتمال وجود برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین گروه‌های آروماتیک COF و مولکول NF_3 ، که در سایر گازها به دلیل ساختار غیربنزنی یا غیر مزدوج کمتر اتفاق می‌افتد.

از سوی دیگر، پیک‌های کم‌ارتفاع و پراکنده‌تر در سیستم COFs/NO_2 نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های ضعیف و گذرا میان NO_2 و COFs است. این می‌تواند به دلیل کوچک بودن اندازه و قطبیت متوسط این گاز باشد که موجب می‌شود از سطح فاصله بگیرد یا به‌آسانی در اطراف چارچوب پخش شود بدون اینکه تجمع مؤثری شکل دهد. به‌طور کلی، نتایج تحلیل RDF نشان می‌دهند که مولکول NF_3 بیشترین تمایل برای تجمع در نزدیکی سطح COF را دارد، در حالی که N_2H_4 و NO_2 تمایل کمتری برای برهم‌کنش پایدار نشان می‌دهند. این



شکل ۹. تابع توزیع شعاعی بین اجزای مختلف $\text{NF}_3\text{--N}_2\text{H}_4\text{--NO}_2$ در طول شبیه‌سازی.

¹ Bulk phase

است و درک عمیق‌تری از تحرک مولکولی و میزان جذب سطحی در سیستم‌های نانوکامپوزیتی فراهم می‌کند.

معادله MSD به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$MSD = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (1)$$

که در آن N تعداد ذرات متحرک، و $r_i(t)$ و $r_i(0)$ به ترتیب موقعیت نهایی و اولیه ذره i هستند.

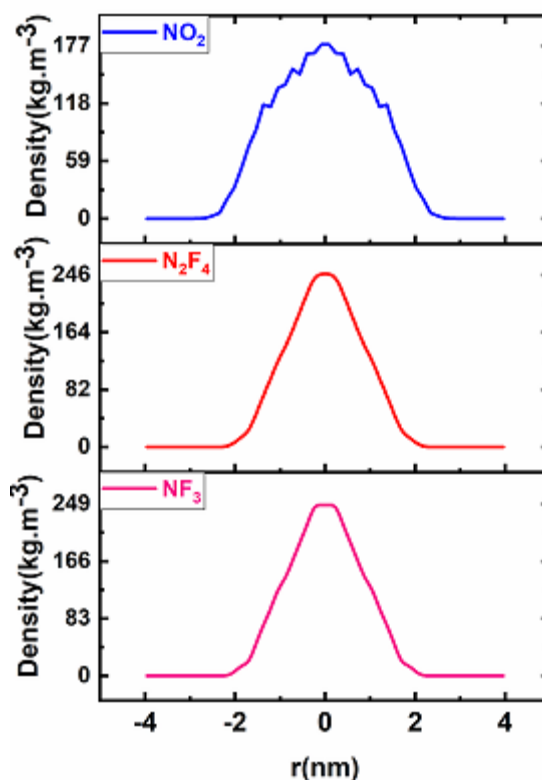
با استفاده از این تحلیل، ضریب نفوذ خودپخش D^1 از رابطه انیشتین (معادله ۲) محاسبه شد.

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} MSD \quad (2)$$

همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، منحنی‌های MSD برای سیستم COFs/NF₃ شیب بسیار کم‌تری نسبت به سایر سیستم‌ها دارند. این شیب پایین نشان‌دهنده کاهش چشمگیر ضریب نفوذ است و بیانگر آن است که مولکول‌های NF₃ پس از جذب به سطح COFs، تحرک بسیار کمی دارند. این رفتار احتمالاً ناشی از برهم‌کنش‌های قوی از نوع $\pi-\pi$ و الکترواستاتیکی میان مولکول NF₃ و ساختار آروماتیک COF است که منجر به نوعی «گیر افتادن سطحی» مولکول گاز می‌شود. در مقابل، سیستم‌های COFs/N₂H₄ و COFs/NO₂ منحنی‌های MSD با شیب بیشتری از خود نشان می‌دهند که حاکی از تحرک مولکولی بالاتر و در نتیجه برهم‌کنش‌های سطحی ضعیف‌تر است. این تفاوت رفتاری نشان می‌دهد که مولکول‌های N₂H₄ و NO₂ کمتر به سطح COF متصل شده و با آزادی بیشتری در سیستم حرکت می‌کنند. ترتیب شدت محدودیت حرکتی گازها به صورت زیر است:



COFs/NF₃ همچنین نشان داد که در سیستم MSD تحلیل مولکول‌های گاز در فاصله زمانی کوتاه پس از شروع شبیه‌سازی به سرعت جذب سطح شده و پس از آن حرکت آن‌ها بسیار



شکل ۱۰. بررسی توزیع فضایی مولکول‌های گازی NF₃-N₂H₄-NO₂ از طریق پروفایل چگالی، برای ارزیابی اثر COFs بر نحوه پراکندگی این ترکیبات در محیط آبی.

نواحی نزدیک به سطح نشان می‌دهند؛ اگرچه شکل کلی پروفایل‌های چگالی مشابه است، اما تفاوت قابل توجهی در ارتفاع پیک‌ها دیده می‌شود. به طوری که بیشترین چگالی موضعی در نزدیکی سطح به ترتیب برابر است با:

۲۴۸/۵۸ کیلوگرم بر متر مکعب برای COFs/NF₃

۲۴۵/۷۵ کیلوگرم بر متر مکعب برای COFs/N₂H₄

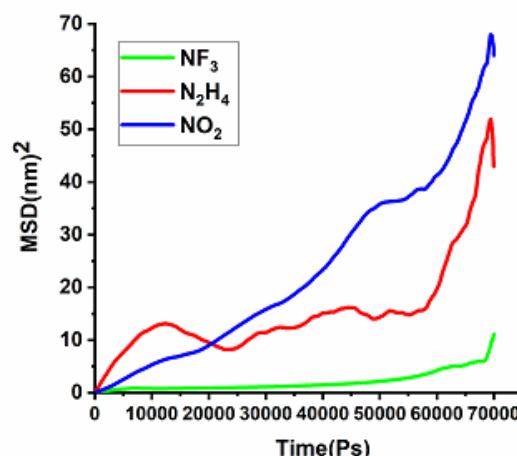
۱۷۸/۴۷ کیلوگرم بر متر مکعب برای COFs/NO₂

این یافته‌ها، کارایی بالاتر چارچوب‌های آلی کووالانسی در جذب و ذخیره NF₃ نسبت به سایر گازهای بررسی شده را به خوبی تأیید می‌کنند.

۳-۸- تحلیل جابجایی میانگین مربعات (MSD)

برای بررسی رفتار دینامیکی و نفوذپذیری مولکول‌های گازی در مجاورت چارچوب‌های آلی کووالانسی، تحلیل جابجایی میانگین مربعات (MSD) انجام شد. این پارامتر یکی از ابزارهای کلیدی در مکانیک آماری برای مطالعه میزان جابجایی ذرات در طول زمان

¹ Self-diffusion coefficient



شکل ۱۱. جابه‌جایی میانگین مربعی (MSD) برای مولکول‌های گازی NF_3 - N_2H_4 - NO_2 در حضور چارچوب‌های آلی فلزی در طول زمان شبیه‌سازی.

محدود می‌شود. این پدیده نشان‌دهنده پتانسیل بالای COF در جذب و نگهداری مولکول NF_3 است که برای کاربردهایی نظیر فیلترهای گازی یا حسگرهای شیمیایی بسیار مطلوب است.

از سوی دیگر، شیب بالاتر منحنی‌های MSD برای NO_2 و N_2H_4 نشان می‌دهد که این گازها با احتمال بیشتری از سطح جدا شده یا اصلاً به‌خوبی جذب نمی‌شوند. این می‌تواند ناشی از ضعف برهم‌کنش‌های بین سطح COFs و این مولکول‌ها یا ناسازگاری فضایی آن‌ها با منافذ ساختار باشد. به طور خلاصه، نتایج MSD تأکید می‌کند که سیستم COFs/ NF_3 دارای کمترین تحرک و بالاترین جذب سطحی است؛ گازهای NO_2 و N_2H_4 تحرک بالاتری دارند که بیانگر جذب سطحی ضعیف‌تر و پایداری کمتر است؛ نمودارهای MSD هم‌راستا با یافته‌های حاصل از تحلیل‌های RMSD، RDF و SASA بوده و تصویر جامعی از رفتار گازها در سطح COFs ارائه می‌دهند. از سوی دیگر، ضریب نفوذ خودی به عنوان شاخص کلیدی در بررسی تحرک مولکولی گازها در ساختارهای متخلخل مانند چارچوب‌های آلی-فلزی (COFs) شناخته می‌شود و نقش مهمی در تعیین قابلیت نفوذ و انتقال جرمی مولکول‌ها ایفا می‌کند. در این مطالعه، بررسی ضرایب نفوذ خودی سه گاز سمی NF_3 ، N_2H_4 و NO_2 در COFs انجام شد تا اثر برهم‌کنش‌های مولکولی بر حرکت و انتقال آن‌ها روشن گردد.

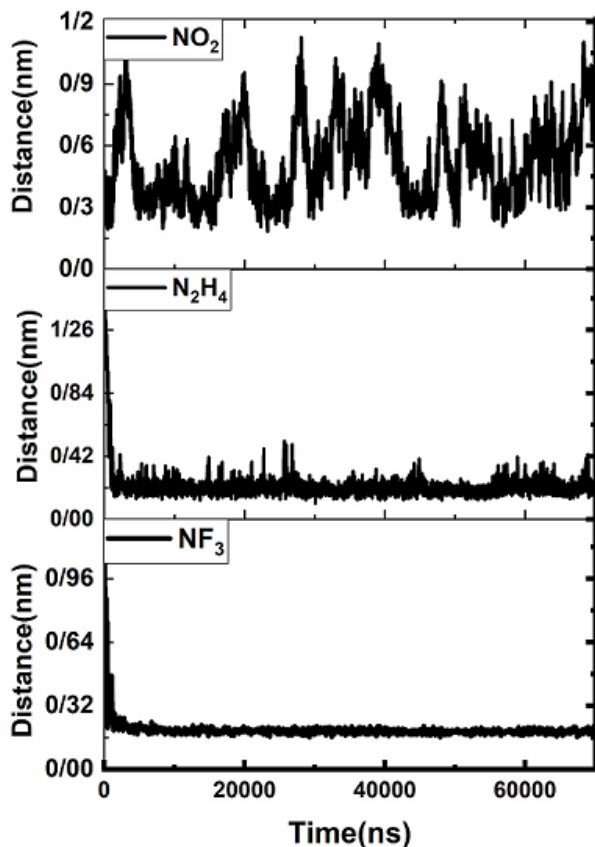
نتایج نشان می‌دهد که گاز NO_2 با ضریب نفوذ خودی $D_{\text{NO}_2} = 0.1284 (\pm 0.0609) \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$ بیشترین تحرک را در ساختار COF داراست که این امر ناشی از برهم‌کنش‌های

ضعیف‌تر آن با سطح جاذب است. به طور خاص، انرژی الکترواستاتیکی مثبت $14/743 \text{ kJ/mol}$ نشان‌دهنده وجود نیروهای دافعه الکتریکی بین مولکول NO_2 و سطح COF است که منجر به محدودیت کمتر در حرکت مولکول و افزایش ضریب نفوذ می‌شود. در مقابل، گاز NF_3 با ضریب نفوذ بسیار پایین $D_{\text{NF}_3} = 0.009575 (\pm 0.0179) \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$ کمترین تحرک مولکولی را نشان می‌دهد. این کاهش چشمگیر تحرک مولکولی ناشی از بیشترین برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی منفی ($47/93 \text{ kJ/mol}$) و انرژی لنارد-جونز قابل توجه ($11/58 \text{ kJ/mol}$) است که باعث ایجاد جذب قوی و افزایش زمان اقامت مولکول در مجاورت سطح COFs می‌گردد. به عبارت دیگر، NF_3 به دلیل تعاملات الکترواستاتیکی قوی‌ترین جذب را در سطح COFs تجربه کرده و این امر موجب محدودیت حرکت و کاهش ضریب نفوذ خودی آن شده است. مولکول N_2H_4 نیز با ضریب نفوذ میانی $D_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0.0280 (\pm 0.0489) \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$ دارای برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی متوسط ($24/61 \text{ kJ/mol}$) بر مول (مول) و انرژی لنارد-جونز ($32/50 \text{ kJ/mol}$) در مولکول N_2H_4 موجب کاهش نسبی تحرک مولکولی نسبت به NO_2 می‌شود، اما تأثیر آن نسبت به NF_3 کمتر است. در مجموع، این نتایج بیانگر این واقعیت مهم است که تحرک مولکولی گازها در ساختار COFs رابطه معکوس با شدت برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و فیزیکی دارد؛ هرچه این برهم‌کنش‌ها قوی‌تر باشند، حرکت مولکول محدودتر و ضریب نفوذ کاهش می‌یابد. بنابراین، مطالعه ضریب نفوذ خودی به عنوان معیاری حساس و دقیق برای ارزیابی انتخاب‌پذیری و کارایی جذب گازها در مواد متخلخل قابل استفاده است. طراحی و بهینه‌سازی ساختار COFs می‌تواند با کنترل این برهم‌کنش‌ها، تحرک و انتقال مولکولی هدفمند را برای کاربردهای جذب و جداسازی گازها فراهم آورد.

۳-۹- تحلیل فاصله از سطح

برای بررسی دقیق‌تر رفتار جذب مولکول‌های گاز بر سطح چارچوب‌های آلی COFs، تحلیل فاصله میان مرکز جرم مولکول‌های گازی و سطح COFs در طول زمان انجام شد. این تحلیل امکان ارزیابی میزان نزدیکی مولکول‌ها به سطح جاذب و پایداری برهم‌کنش‌ها را به‌صورت دینامیکی و در بازه‌ی زمانی

خاصیت انتخابی اهمیت بالایی در کاربردهای جداسازی، پالایش محیط زیست و طراحی حسگرهای گازی دارد، چرا که امکان تمرکز روی حذف یا شناسایی آلاینده‌های خاص را فراهم می‌کند.



شکل ۱۲. تغییرات فاصله بین مرکز جرم مولکول‌های NF_3 - N_2H_4 - NO_2 و چارچوب‌های آلی فلزی در طول زمان شبیه‌سازی، به‌منظور بررسی پایداری و برهم‌کنش بین آن‌ها.

۴- نتیجه گیری

نکات مهم این مطالعه نشان‌دهنده پتانسیل بالای چارچوب‌های آلی کووالانسی به‌عنوان جاذب‌های انتخابی برای جذب و حذف آلاینده‌های گازی مانند نیتروژن دی‌اکسید (NO_2)، نیتروژن تری‌فلورید (NF_3) و هیدرازین (N_2H_4) از فاز آبی است. از طریق شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، تحلیل‌های دقیق نیروهای بین‌مولکولی، انرژی‌های برهم‌کنش و رفتار فضایی آلاینده‌ها در تماس با سطح COF نشان داده شد که NF_3 دارای قوی‌ترین برهم‌کنش با این جاذب‌ها بوده و به‌عنوان آلاینده‌ای با پتانسیل جذب بالا در این سیستم شناخته می‌شود. این یافته‌ها بر اهمیت طراحی ساختار COF‌ها و انتخاب واحدهای سازنده مناسب در بهینه‌سازی خواص جذب انتخابی تأکید می‌کند. نتایج شبیه‌سازی‌ها همچنین نشان داد که جذب گازهای مختلف بر

طولانی فراهم می‌سازد (شکل ۱۲). در سیستم COFs/NF_3 مشاهده شد که مولکول‌های NF_3 به سرعت و در کمتر از ۵ نانوثانیه به سطح COF نزدیک شده و سپس فاصله‌ای تقریباً ثابت و بسیار کم، که میانگین فاصله این گونه آلاینده گازی در حدود ۰/۱۹ نانومتر را حفظ می‌کنند. این نزدیکی بسیار کم نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های قوی بین مولکول NF_3 و ساختار COF است که اجازه نمی‌دهد مولکول‌ها آزادانه از سطح جدا شوند یا حرکت زیادی داشته باشند. به عبارت دیگر، NF_3 به نوعی در "دام" سطح COF افتاده و جذب سطحی بسیار پایدار و قوی دارد. این حالت باعث می‌شود NF_3 برای مدت طولانی‌تری روی سطح باقی بماند، که برای کاربردهایی مانند جذب و جداسازی گازهای سمی یا طراحی حسگرهای دقیق بسیار مطلوب است.

در مقابل، مولکول‌های N_2H_4 و NO_2 روند متفاوتی دارند. آن‌ها برای نزدیک شدن به سطح COFs به زمان بیشتری نیاز دارند و پس از رسیدن به نزدیکی سطح، فاصله‌شان نسبت به COFs نوسان دارد و به‌طور میانگین بیشتر از NF_3 است (میانگین فاصله به ترتیب حدود ۰/۵۲ و ۰/۲۲ نانومتر). این نوسانات و فاصله بزرگ‌تر نشان می‌دهد که برهم‌کنش‌های بین این مولکول‌ها و سطح COF ضعیف‌تر بوده و جذب سطحی کمتر پایدار است. در واقع، این مولکول‌ها بیشتر در فاز آبی یا فضای اطراف COFs پراکنده‌اند و جذب سطحی آن‌ها کمتر قوی است. این شرایط باعث می‌شود که آن‌ها راحت‌تر از سطح جدا شده و تحرک بیشتری داشته باشند. تفاوت در رفتار جذب این گازها را می‌توان به ساختار مولکولی، الکترونگاتیوی و نوع برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و واندروالسی آن‌ها نسبت داد. NF_3 به دلیل وجود اتم‌های فلور با الکترونگاتیوی بالا، قادر به برقراری برهم‌کنش‌های واندروالسی و پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر با سطح COFs است. همچنین، برهم‌کنش‌های π - π بین ساختار آروماتیک COFs و مولکول NF_3 باعث تثبیت مولکول روی سطح می‌شود. در حالی که N_2H_4 و NO_2 فاقد چنین برهم‌کنش‌های قوی و پایدار هستند. در نهایت، این نتایج به وضوح نشان می‌دهد که COFs انتخاب‌شده، قادر است به طور انتخابی و مؤثر مولکول‌های NF_3 را جذب و نگهداری کند، در حالی که جذب N_2H_4 و NO_2 ضعیف‌تر و ناپایدارتر است. این

محیط‌های پیچیده‌تر (مانند پساب‌های صنعتی و آلودگی‌های شیمیایی متنوع) کسب شود. به طور کلی، این مطالعه به عنوان یک گام مهم در جهت توسعه مواد جاذب پیشرفته و سیستم‌های نظارت زیست‌محیطی قابل‌اعتماد در نظر گرفته می‌شود و نتایج آن می‌تواند پایه‌گذار تحقیقات بیشتر در این حوزه باشد.

با وجود نتایج امیدوارکننده، این مطالعه محدود به شبیه‌سازی‌های مولکولی در شرایط مدل‌شده است و رفتار واقعی COF‌ها در محیط‌های عملی ممکن است متفاوت باشد. بنابراین، انجام آزمایش‌های تجربی و شبیه‌سازی‌های پیشرفته‌تر تحت شرایط محیطی واقعی برای تأیید و تعمیم نتایج ضروری است.

مراجع

1. F. B. Elehinafe, E. A. Aondoakaa, A. F. Akinyemi, O. Agboola, and O. B. Okedere, *Heliyon*, 10 (2024).
2. G. O. Ofremu et al., *Green Energy Resour.*, 100074, (2024).
3. R. Mesburis et al., "Mitigation of indoor air pollution from air cleaners using a catalyst," *ACS ES&T Air*, 2025.
4. Z. Han, K.-H. Yu, K.-Y. Wang, H.-C. Zhou, *Energ. Fuel*, 39(13), 6151–6163 (2025).
5. Y. Wang et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 120(16), e2208450120 (2023).
6. X. Li et al., *ACS sensors*, 2025.
7. J. Liu et al., *Environ. Res. Lett.*, 20(8), 084077 (2025).
8. K. Hanif et al., *Struct. Chem.*, 1 (2025).
9. Y. Pan, L. Tang, L. Li, X. Wu, and L. Yan, *Environ. Pollut.* 359, 124766 (2024).
10. D. Yang et al., *Adv. Sci.*, e07848 (2025).

اساس تعاملات مولکولی پیچیده و هم‌افزایی نیروهای واندروالس، الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی انجام می‌شود که این امر قابلیت انتخاب‌پذیری COF‌ها را افزایش می‌دهد. برای مثال، در حالی که NF_3 به‌طور برجسته‌ای با COF‌ها تعاملات قوی برقرار می‌کند، گازهای N_2H_4 و NO_2 با جذب ضعیف‌تری مواجه می‌شوند که نشان‌دهنده رفتار متفاوت این گازها در محیط‌های مختلف است. یکی از جنبه‌های مهم مطالعه، حفظ پایداری ساختاری COF‌ها در طول شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی است. تحلیل‌های RMSD، شعاع ژیراسیون (R_g) و تحلیل چگالی نشان دادند که COF‌ها قادر به حفظ ساختار خود و تعادل دینامیکی حتی پس از جذب مولکول‌های گازی هستند. این ویژگی‌ها COF‌ها را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای عملی مانند تصفیه هوا، حذف آلاینده‌ها از آب و طراحی حسگرهای شیمیایی تبدیل می‌کند. همچنین، تحلیل‌های پیوند هیدروژنی و تابع توزیع شعاعی (RDF) نشان دادند که برهم‌کنش‌های هیدروژنی و پراکندگی مولکولی نقش کلیدی در فرآیند جذب ایفا می‌کنند. این بررسی‌ها همچنین به تقویت انتخاب‌پذیری COF‌ها برای جذب گازهای خاص کمک می‌کند که می‌تواند در طراحی مواد جاذب خاص کاربرد و بهینه‌شده برای شرایط محیطی مختلف، راهگشا باشد. با توجه به این نتایج، COF‌ها نه تنها به‌عنوان جاذب‌های مؤثر برای آلاینده‌های گازی در نظر گرفته می‌شوند، بلکه طراحی و بهینه‌سازی آن‌ها می‌تواند به پیشرفت‌های قابل‌توجهی در زمینه فناوری‌های پاک‌سازی محیط زیست و حسگرهای گازی منجر شود. این مواد می‌توانند در فرآیندهایی مانند تصفیه گازهای آلاینده از صنایع، حذف ترکیبات سمی از منابع آبی و پایش کیفیت هوا و آب مورد استفاده قرار گیرند. با وجود نتایج امیدوارکننده این مطالعه، همچنان درک کاملی از رفتار COF‌ها در حضور گازهای مختلف و در شرایط واقعی محیطی وجود ندارد. در آینده، نیاز است که شبیه‌سازی‌ها و آزمایش‌های تجربی بر اساس شرایط محیطی مختلف انجام شود تا رفتار COF‌ها در معرض گازهای آلاینده متنوع‌تر و در شرایط عملی بررسی شود. توسعه سیستم‌های هیبریدی COF‌ها با سایر مواد جاذب یا حسگرها مورد توجه قرار گیرد تا ظرفیت جذب و انتخاب‌پذیری بهبود یابد. درک بهتری از پایداری بلندمدت COF‌ها و توانایی آن‌ها در تجزیه و حذف آلاینده‌ها در

25. H. Mabuchi, T. Irie, J. Sakai, S. Das, and Y. Negishi, *Chem. Eur. J.*, 30(6), e202303474 (2024).
26. K. Xu et al., *Nat. Commun.*, 15(1), 7862 (2024).
27. X. Liu et al., *Chem. Soc. Rev.*, 48(20), 5266 (2019).
28. T. Skorjanc, D. Shetty, and M. Valant, *ACS sensors*, 6(4), 1461 (2021).
29. Y. Wang, T. Wang, Q. Gu, and J. Shang, *Adv. Mater.*, 37(5), 2401623 (2025).
30. S.-M. Wang, H.-L. Lan, G.-W. Guan, and Q.-Y. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14(35), 40072, Sep. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c12164.
31. R. Van Der Jagt et al., 2021, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c03218.
32. T. Makarewicz and R. Kazmierkiewicz, *ACS Publications*, (2013).
33. J. Huang and A. D. MacKerell Jr, *J. Comput. Chem.*, 34(25), 2135 (2013).
34. A. S. Lemak and N. K. Balabaev, *Mol. Simul.*, 13(3), 177 (1994).
35. H. Saito, H. Nagao, K. Nishikawa, and K. Kinugawa, *J. Chem. Phys.*, 119(2), 953 (2003).
36. Y. Ding et al., *Mater. Today Commun.* 113106, (2025).
37. A. Ghahari and H. Raissi, 2024, doi: 10.1021/acs.jpcc.4c04602.
38. S. Akhzari, H. Raissi, and A. Ghahari, *Clean Water*, 7(1), 31 (2024).
39. M. Ghasemi et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 61(25), 8809 (2022).
11. B. Yang, D. T. H. To, E. Resendiz Mendoza, and N. V Myung, *ACS sensors*, 9(1), 292 (2024).
12. S. Gong et al., *J. Agric. Food Chem.*, 73(8), 4594(2025).
13. M. C. Padole and A. Raj, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 64(16), 8089 (2025).
14. C. Yildiz, M. Richter, J. Ströhle, and B. Epple, *Energ. Fuel*, 38(9), 8157 (2024).
15. F. Xu et al., *Environ. Sci. Technol.*, 59(16), 8140 (2025).
16. J. Fan, Z. Mo, J. Hang, J. Liang, and X. Wang, *ACS ES&T Air*, (2025).
17. S. Gooneh-Farahani and M. Anbia, *Water, Air, & Soil Pollut.*, 236(11), 1(2025).
18. S. Song, Y. J. Kim, S. H. Yoon, J. Hwang, and D. G. Park, "Experimental Investigation of Fundamental Flame Characteristics, N₂O and Nf₃ Decomposition, and No_x Formation in Hydrogen/Methane Diffusion Flames," N₂O Nf₃ Decomposition, No_x Form. Hydrog. Diffus. Flames.
19. T. Sari and D. Akgul, *Biomass Convers. Biorefinery*, 1 (2025).
20. K. M. Saidi et al., *Ionics (Kiel)*, 1 (2025).
21. M. G. Kallitsakis, K. D. Nikopoulos, and I. N. Lykakis, *Chem. Cat. Chem.*, 17(8), e202401927 (2025).
22. M. H. Alenazi et al., *Carbon Capture Sci. Technol.*, 100365 (2025).
23. J. S. De Vos et al., *Chem. Mater.*, 36(9), 4315 (2024).
24. X. Yang et al., *Small*, 20, 44, 2404192 (2024).

40. D. W. Mc Bride and V. G. J. Rodgers, AIChE J., 58(4), 1012 (2012).



Selective sensor based on covalent organic polyamide frameworks for the adsorption and detection of carcinogenic gases in aqueous phase using molecular simulation

Afsaneh Ghahari, Heidar Raissi,* Ahmad Hajizadeh

Department of Chemistry, University of Birjand, Birjand, Iran.

Abstract: The emission of toxic gaseous pollutants such as nitrogen dioxide(NO_2), nitrogen trifluoride(NF_3), and hydrazine(N_2H_4) into the environment, particularly into water resources represents a serious and growing environmental challenge. In this study, covalent organic frameworks(COFs) were employed as intelligent adsorbents with tunable structures and inherent luminescent properties for the detection, adsorption, and removal of these three gaseous pollutants from the aqueous phase. By purposefully designing imine linkages and utilizing molecular dynamics(MD) simulations, the interactions of the target gases with the pore walls of the COFs were investigated and analyzed. The simulation results revealed that the interaction energies between the COFs and the pollutants for NF_3 , N_2H_4 , and NO_2 were -479.51 , -57.10 , and -10.79 kJ/mol, respectively, indicating a stronger interaction of COFs with NF_3 molecules. These findings confirm the crucial role of COF structural design in optimizing their performance for selective adsorption and sensing of toxic gases. Ultimately, these frameworks could serve as promising candidates for the development of environmental purification and monitoring technologies.

Keywords: Toxic gaseous pollutants, Nitrogen dioxide(NO_2), Nitrogen trifluoride(NF_3), Hydrazine(N_2H_4), Molecular dynamics(MD) simulation.