



تغییر جذب برگشت پذیر ید در یک چارچوب آل-فلزی آنیونی سه بعدی توسط فرایند مبادله ی کاتیون

فرنوش زارع کاریزی، علی مرسلی*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
Morsali_a@modares.ac.ir*

چکیده

در یک مطالعه ی بسیار جالب چارچوب فلز-آلی (MOF) آنیونی (TMU-3) $[HDMA]_2[Zn_2(BDC)_3(DMA)_2].6DMF$ ، $(HDMA^+ = N)$ متیل آمونیوم، $BDC^{2-} = 1$ و 4-بزن دی کربوکسیلات، $DMA = N$ متیل آمین و $DMF = N$ و N -دی متیل فرمامید) به روش سولوترمال سنتز شد. این ساختار به عنوان میزبان برای کپسوله کردن ید مورد استفاده قرار گرفت. به منظور مقایسه ی سرعت جذب و واجذب ید، فرایند تعویض کاتیون با کاتیون های آل-تترامتیل آمونیوم، تتراتیل آمونیوم، تتراپروپیل آمونیوم و تتراپتیل آمونیوم صورت گرفت که به ترتیب ترکیبات TMU-3a-d را تولید کرد. آنالیزهای PXRD و IR نشان داد که ساختار شبکه ی کریستالی پس از جذب و واجذب ید یکسان باقی مانده است. واجذب ید از ساختارها در اتانول صورت گرفت و توسط UV/vis شناسایی شد.

کلید واژگان: چارچوب فلز-آلی آنیونی، تعویض کاتیون، جذب و واجذب ید

1- مقدمه

مطالعه بر روی ید به منظور استفاده از آن در علوم زیستی، علم مواد و صنعت هسته ای، تبدیل به حوزه ی تحقیقاتی در حال گسترشی شده است. بنابراین مطالعه ی جذب ید اهمیت پیدا کرده است [1 و 2]. در کنار تحقیقات موفق اخیر در زمینه ی کپسوله کردن گونه هایی مانند داروها، رنگ ها و غیره، ما [3] و دیگران [4] از چارچوب های فلز-آلی به منظور جذب ید استفاده کرده ایم. چارچوب های فلز-آلی (MOF) دسته ای از پلیمرهای کوردینانسی هستند که دارای تخلخل پایدار، مساحت سطح بالا و دانسیته ی کم هستند که برای جذب مناسب میباشند. مطالعه ی ساختارهای جدید آنیونی در شرایط سنتزی مبتکرانه، بسیار جالب میباشد. تعویض یون های فلزی و یا کاتیونهای آل در MOF های آنیونی میتواند خواص شیمیایی آنها را تغییر بدهد [5].

در اینجا، ما به سنتز چارچوب فلز-آلی آنیونی TMU-3 میپردازیم. این MOF از واکنش میان $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ و H_2BDC با استفاده از روش هیدرولیز حلال در دمای بالا سنتز گردید. فرایند پساسنتزی تعویض کاتیون چارچوب فلز-آلی TMU-3 با یون های آل-تترامتیل آمونیوم (TMU-3a)، تتراتیل آمونیوم (TMU-3b)، تتراپروپیل آمونیوم (TMU-3c) و تتراپتیل آمونیوم (TMU-3d) صورت گرفت. برای تهیه ی چارچوب های فلز-آلی فعال شده ی نمونه های تعویض کاتیون شده ی TMU-3a-d مولکول DMF با استونیتریل جانشین شده و سپس با حرارت دادن خارج شدند. سینتیک جذب و واجذب ید و تاثیر کاتیون ها نیز در ترکیبات حاصله بررسی شدند.

2- بخش تجربی

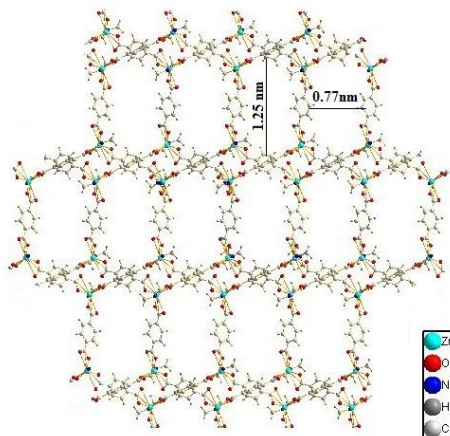
رسوب سفیدرنگ TMU-3 با استفاده از 1 (0.166 g) mmol از 1 و 4-بزن دی کربوکسیلیک اسید و 1 (0.297 g) mmol از $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ و 0.5 (0.064 g) mmol ترفتالودی نیتریل در 10 ml از حلال DMF تهیه گردید. رسوب حاصل با DMF شسته شده و در آن ذخیره گردید. سپس بلورهای چارچوب فلز-آلی TMU-3 بصورت مجزا در محلول اشباع شده ای از نمک های $N(n-Bu)_4I$ و $N(Pr)_4Br$ ، $N(Et)_4Br$ ، $N(Me)_4Br$ در DMF غوطه ور گردید. بعد از مدت زمان 20 روز، نمونه



های تعویض کاتیون شده از محلول اشباع از نمک های مربوطه خارج شده و به مدت 3 روز در DMF غوطه ور گردید تا نمک های اضافی از محیط چارچوب های فلز-آلی خارج گردد. در آخر نمونه های TMU-3a-d در 3 میلی لیتر از محلول (0.005 مولار) ید با حلال هگزان قرار گرفت و توسط دوربین تغییراتش مشاهده شد. برای واجذب آن نیز از اتانول استفاده شد.

3- نتایج و بحث

شکل 1 تصویر شماتیکی از این چارچوب فلز-آلی آنیونی را با کانال های 1 بعدی در امتداد محور b کریستالوگرافی نشان می دهد. این کانال های مستطیل شکل توسط مولکول های مهمان DMF و کاتیون آلی HDMA^+ با نسبت 3 به 1 اشغال شده اند و هر لیگاند دو دندانه ی BDC^{2-} بین دو یون Zn(II) ایجاد پل کرده است. در ساختار TMU-3 تنها یک نوع یون Zn(II) موجود است و علاوه بر سه اتم اکسیژن حاصل از گروه های کربوکسیلات سه لیگاند BDC^{2-} ، اتم نیتروژن مولکول DMA نیز به یون Zn(II) متصل شده است. حضور کاتیون های آلی HDMA^+ در کانال های ترکیب TMU-3 با شبکه آنیونی، امکان تعویض پیاسسنتری آن ها را با کاتیون های آلی چون تترا متیل آمونیوم، تترا اتیل آمونیوم، تترا پروپیل آمونیوم و تترا بوتیل آمونیوم را فراهم می نماید. بدین ترتیب فرایند تعویض کاتیون چارچوب فلز-آلی TMU-3 با یون های ذکر شده صورت گرفته است [9].



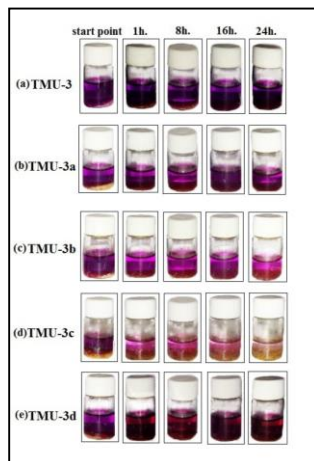
شکل 1- نمایش حضور کانال های یک بعدی در امتداد محور b کریستالوگرافی در ترکیب TMU-3، مولکول های مهمان DMF و کاتیون آلی HDMA^+ برای وضوح بیشتر حذف شده اند.

به منظور بررسی تخلخل نمونه های TMU-3 و TMU-3a-d، نفوذ پذیری آنها توسط قراردادن این ترکیبات در محلول سیکلو هگزان ید تست شد.

برای این کار ما مقدار 0/1 گرم از این ترکیبات را در مقدار کافی از محلول سیکلو هگزان ید ($0/9 \text{ mol L}^{-1}$) غوطه ور می کنیم و مشاهده می کنیم که محلول های بنفش تیره کم کم با گذشت زمان به روشنی می گراید که نشان از جذب مولکول های ید توسط نمونه ها می باشد (شکل 2). مشاهدات بیانگر این واقعیت می باشد که ترکیب TMU-3c در کمترین زمان مولکول های ید را جذب می کند (24 ساعت)، در حالی که ترکیب TMU-3c مدت 48 ساعت بیرنگ می شود. سرعت جذب نمونه ی بالک (TMU-) 3 بسیار آهسته می باشد و تغییر رنگ محلول ید در این نمونه مشهود نمی باشد. هم چنین تغییر رنگ محلول در نمونه های TMU-3a و TMU-3d به سختی قابل تشخیص است. مشاهدات حاکی از آن هستند که ترکیب TMU-3c می تواند 30٪ ید جذب کند که کمتر از مقدار ید جذب شده توسط TMU-3b (40٪) است. مقدار ید جذب شده در ترکیبات TMU-3، TMU-3a و TMU-3d به ترتیب 9٪، 1٪ و 2٪ می باشد. واضح است که فرایند تعویض کاتیون در میزان جذب ید تاثیر داشته است.

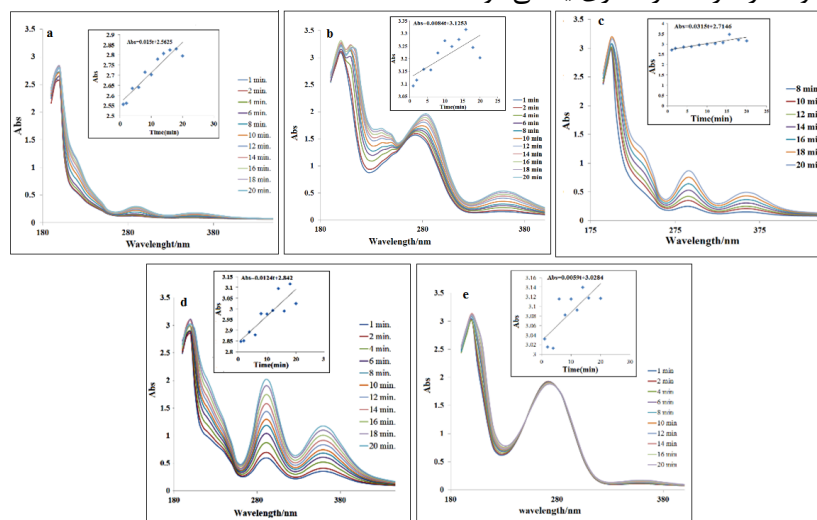


نتایج نشان می‌دهد که ترکیب TMU-3b بیشترین مقدار ید را جذب کرده است، در حالی که ترکیب TMU-3c بالاترین سرعت جذب ید را دارد.



شکل 2- تغییر رنگ 100 mg از ترکیبات TMU-3a(a) ، TMU-3b (b) ، TMU-3c (c) و TMU-3d (d) قرار داده شده در محلول هگزانول از ید (3 mL, 0.005 mol L⁻¹)

وا جذب ید از ترکیبات TMU-3 و TMU-3a-d توسط قرار دادن کریستال های حاوی ید در محلول اتانول انجام گرفت. در شکل 3 میزان وا جذب ترکیبات TMU-3 و TMU-3a-d توسط طیف سنجی UV-Vis بررسی شده و سرعت وا جذب این ترکیبات نیز مقایسه شده است. برای تمام چارچوب های مهمان، وا جذب ید با گذشت زمان به صورت خطی افزایش میابد. در میان ترکیبات تعویض کاتیون شده ترکیب TMU-3b سریعترین وا جذب را دارد (2/1 مرتبه سریعتر از TMU-3). مکانیسم وا جذب ید در این ترکیبات را میتوان با برهم کنش های میان مهمان و جاذب توضیح داد. مولکول I₂ میتواند به فرم I³⁻ تبدیل شود و در نتیجه جاذبه ی الکترواستاتیک قوی ای با کاتیون تعویض شده ی موجود در ساختار برقرار می کند. تفاوت در توزیع بار مثبت در این کاتیون ها موجب تفاوت در سرعت آزاد سازی ید می شود.



شکل 3- طیف های UV/vis TMU-3(a) ، TMU-3b (c) ، TMU-3c (d) و TMU-3d (e) برای فرایند جذب ید



همانطور که در شکل های بالا (واجذب ید از نمونه های TMU-3 و TMU-3a-d) مشاهده می شود ما سه باند جذبی در λ_{max} های 210، 280 و 360 مشاهده می کنیم که باند جذبی در 210 نانومتر مربوط به پلی یداید I^3 می باشد که بوسیله پروتون های موجود در محلول پایدار می شود. برهم کنش های بین مولکولی در بین مولکول های ید و الکترون های π از اهمیت خاصی برخوردار است و انتقالات مشاهده شده در طیف UV-Vis به انتقالات بار لیگاند به فلز مربوط می باشد (LMCT CT).

4- نتیجه گیری

چارچوب فلز-آلی آنیونی TMU-3 به روش سولوترمال سنتز شد. این ساختار به عنوان میزبان برای کپسوله کردن ید مورد استفاده قرار گرفت. به منظور مقایسه ی سرعت جذب و واجذب ید، فرایند تعویض کاتیون با کاتیون های آلی تترا متیل آمونیوم، تترا اتیل آمونیوم، تترا پروپیل آمونیوم و تترا بوتیل آمونیوم صورت گرفت که به ترتیب ترکیبات TMU-3a-d را تولید کرد. در میان ترکیبات تعویض کاتیون شده ترکیب TMU-3b سریعترین واجذب را دارد. مکانیسم واجذب ید در این ترکیبات را میتوان با برهم کنش های میان مهمان و جاذب توضیح داد. مولکول I_2 میتواند به فرم I^3 تبدیل شود و در نتیجه جاذبه ی الکترو ستاتیک قوی ای با کاتیون تعویض شده ی موجود در ساختار برقرار می کند. تفاوت در توزیع بار مثبت در این کاتیون ها موجب تفاوت در سرعت آزاد سازی ید می شود.

مراجع

- [1] Tanh Jeazet, H. B., Staudt, C., and Janiak, C., (2012). Metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation. *Dalton Trans*, 41, 14003-14027.
- [2] Yoon, M., Srirambalaji, R., and Kim, K., (2011). Homochiral Metal-Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, 112, 1196-1231.
- [3] Safarifar, V., and Morsali, A. (2014). Influence of an amine group on the highly efficient reversible adsorption of iodine in two novel isorecticular interpenetrated pillared-layer microporous metal-organic frameworks. *CrystEngComm*, 16, 8660-8663.
- [4] Choi, H. J. and Suh, M. P., (2004). Dynamic and Redox Active Pillared Bilayer Open Framework: Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformations upon Guest Removal, Guest Exchange, and Framework Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 15844-15851.
- [5] Wang, Z. and Cohen, S. M. (2009). Postsynthetic modification of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1315-1329.