# تغییر جذب برگشت پذیر ید در یک چارچوب آلی-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 يک مطالعه ی بسيار جالب چارچوب فلز-آلی (MOF) آنیونی [HDMA]2[Zn2(BDC)3(DMA)2].6DMF (TMU-3) ، (HDMA+ = دی متيل آمونيوم، BDC2- = 1و4-بنزن دی کربوکسيلات، DMA = دی متيل آمين و DMF = Nو′N- دی متيل فرماميد) 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 تترامتیل آمونیوم، تترااتیل آمونیوم، تتراپروپیل آمونیوم و تترابوتیل آمونیوم صورت گرفت که به ترتیب ترکیبات TMU-3a-d را تولید کرد. آنالیز هایPXRD 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 [1و2]. 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 آلی در MOF های آنیونی میتواند خواص شیمیایی آنها را تغییر بدهد[5].

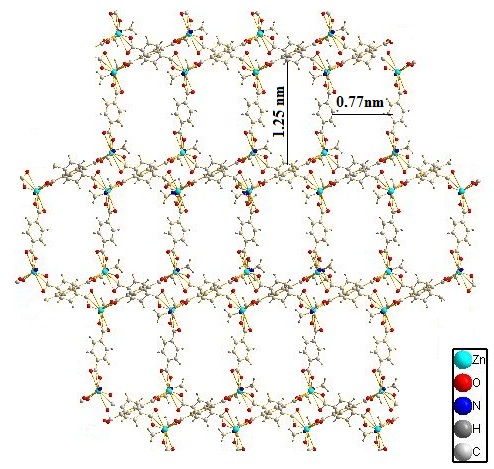
در اینجا، ما به سنتز چارچوب فلز-آلی آنیونی TMU-3میپردازیم. اين MOF از واکنش ميان Zn(NO3)2.6H2O و H2BDC با استفاده از روش هيدروليز حلال در دمای بالا سنتز گرديد. فرايند پساسنتزی تعويض کاتيون چارچوب فلز-آلی TMU-3 با يون های آلی تترامتیل آمونیوم(TMU-3a)، تترااتیل آمونیوم (TMU-3b)،تتراپروپیل آمونیوم (TMU-3c) و تترابوتیل 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 سفيدرنگ TMU-3 با استفاده از 1 mmol (0.166 g) از 1و4-بنزن دی کربوکسيليک اسيد و1 mmol (0.297g) از Zn(NO3)2,6H2O و 0.5 mmol (0.064 g) ترفتالودی نيتريل در 10 ml از حلال DMF تهيه گرديد. رسوب حاصل با DMF شسته شده و در آن ذخيره گرديد.سپس بلورهای چارچوب فلز-آلی TMU-3 بصورت مجزا در محلول اشباع شده ای از نمک های N(Me)4Br، N(Et)4Br، N(Pr)4Br و N(n-Bu)4I در DMF غوطه ور گرديد. بعد از مدت زمان 20 روز، نمونه های تعويض کاتيون شده از محلول اشباع از نمک های مربوطه خارج شده و به مدت 3 روز در DMF غوطه ور گرديد تا نمک های اضافی از محيط 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- نتايج و بحث**

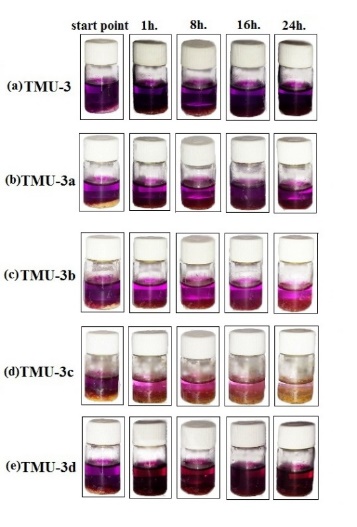
شکل 1 تصوير شماتيکی از اين چارچوب فلز-آلی آنیونی را با کانال های 1 بعدی در امتداد محور b کريستالوگرافی نشان می دهد. اين کانال های مستطیل شکل توسط مولکول های مهمان DMF و کاتيون آلی HDMA+ با نسبت 3 به 1 اشغال شده اند و هر لیگاند دو دندانه ی BDC2- بین دو یون Zn(II) ایجاد پل کرده است. در ساختار TMU-3 تنها یک نوع یون Zn(II) **موجود است و علاوه بر سه اتم اکسیژن حاصل از** **گروه های کربوکسیلات سه لیگاند** BDC2-**، اتم نیتروژن موکلول** DMA **نیز به** یون Zn(II) **متصل شده است.** حضور کاتيون های آلی HDMA+ در کانال های ترکيب TMU-3 با شبکه آنيونی، امکان تعويض پساسنتزی آن ها را با کاتیون های آلی چون تترامتیل آمونیوم، تترااتیل آمونیوم،تتراپروپیل آمونیوم و تترابوتیل آمونیوم را فراهم می نمايد. بدين ترتيب فرايند تعويض کاتيون چارچوب فلز-آلی TMU-3 با يون های ذکر شده صورت گرفته است [9].

****

**شکل 1- نمايش حضور کانال های يک بعدی در امتداد محور** b **کريستالوگرافی در ترکیب** TMU-3**، مولکول های مهمان** DMF **و کاتيون آلی** HDMA+ **برای وضوح بيشتر حذف شده اند.**

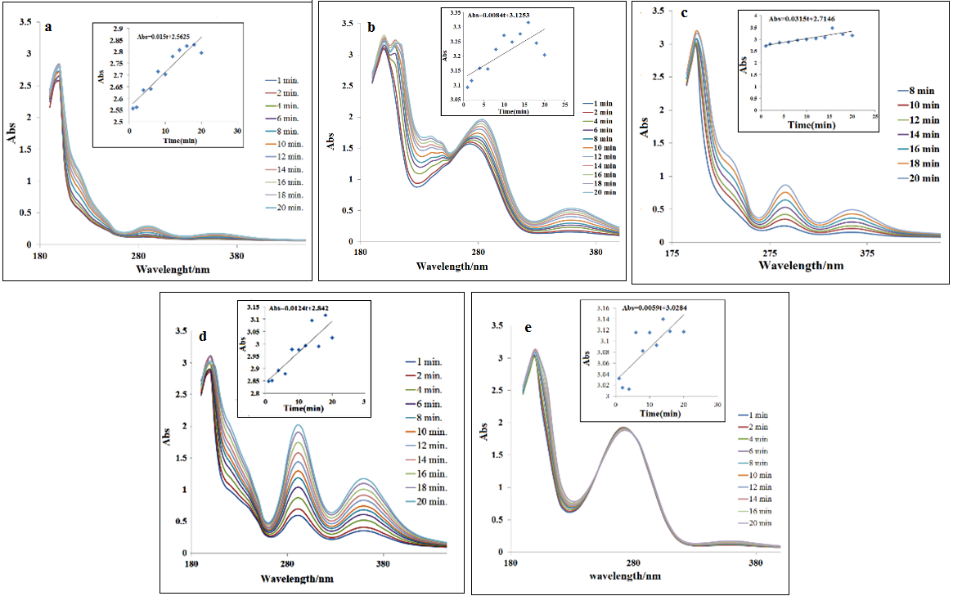
**به منظور بررسی تخلخل نمونه های** TMU-3 **و** TMU-3a-d**،نفوذپذیری آنها توسط قراردادن این ترکیبات در محلول سیکلوهگزان ید تست شد.**

**برای این کار ما مقدار 1/0 گرم از این ترکیبات را در مقدار کافی از محلول سیکلوهگزان ید (**mol L-**1 9/0) غوطه ور مي كنيم و مشاهده مي كنيم كه محلول­های بنفش تيره كم كم با گذشت زمان به روشني مي گرايد كه نشان از جذب مولكولهاي يد توسط نمونه ها مي باشد (شکل 2). مشاهدات بیانگر این واقعیت می­باشد که ترکیب** TMU-3c **در کمترین زمان مولکول­های ید را جذب می­کند (24 ساعت)،در حالی که ترکیب** TMU-3**c مدت 48 ساعت بیرنگ می­شود.سرعت جذب نمونه ی بالک (**TMU**-**3**) بسیار آهسته می­باشد و تغییر رنگ محلول ید در این نمونه مشهود نمی­باشد. هم­چنین تغییر رنگ محلول در نمونه­های** TMU-3a و TMU-3d **به سختی قابل تشخیص است. مشاهدات حاکی از آن هستند که ترکیب** TMU-3c **می­تواند %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 **نیز به ترتیب %9، %1 و %2 می­باشد. 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 کرده­است، در حالی که ترکیب** TMU-3c**بالاترین سرعت جذب ید را دارد.**

****

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

**واجذب ید از ترکیبات** TMU-3 **و** TMU-3a-d **توسط قرار دادن کریستال ها ی حاوی ید در محلول اتانول انجام گرفت. در شکل**3 **ميزان واجذب ترکیبات** TMU-3 **و** TMU-3a-d **توسط طیف سنجی** UV-Vis **بررسي شده و سرعت واجذب اين ترکیبات نیز مقايسه شده است. برای تمام چارچوب های مهمان، واجذب ید با گذشت زمان به صورت خطی افزایش میابد. در میان ترکیبات تعویض کاتیون شده ترکیب** TMU-3b **سریعترین واجذب را دارد (1/2 مرتبه سریعتر از** TMU-3**). مکانیسم واجذب ید در این ترکیبات را میتوان با برهم­کنش­های میان مهمان و جاذب توضیح داد. مولکول** I2 **میتواند به فرم** I3**- تبدیل شود و درنتیجه جاذبه ی الکترواستاتیک قوی­ای با کاتیون تعویض شده­ی موجود در ساختار برقرار می­کند. تفاوت در توزیع بار مثبت در این کاتیون ها موجب تفاوت در سرعت آزادسازی ید می­شود.**

****

**شکل3- طيف های** UV/vis (a) TMU-3،(b) TMU-3a، (c) TMU-3b، (d) TMU-3cو (e) TMU-3d **برای فرایند جذب ید**

**همانطور كه در شكل هاي بالا (واجذب يد از نمونه­های** TMU-3 و TMU-3a-d **) مشاهده مي شود ما سه باند جذبي در** λmax **های 280،210و360 مشاهده مي كنيم كه باند جذبي در 210 نانو متر مربوط به پلي يدايد**I3- **مي باشد كه بوسيله پروتون هاي موجود در محلول پايدار مي شود. برهم­كنش هاي بين مولكولي در بين مولكول هاي يد و الكترون هاي ӆ از اهميت خاصي برخوردار است و انتقالات مشاهده شده در طيف** UV-Vis **به انتقالات بار ليگاند به فلز مربوط مي باشد**. (LMCT CT)

**4- نتيجه‌گيری**

چارچوب فلز-آلی آنیونی TMU-3به 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 تترامتیل آمونیوم، تترااتیل آمونیوم، تتراپروپیل آمونیوم و تترابوتیل 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 برهم­کنش­های میان مهمان و جاذب توضیح داد. مولکول** I2 **میتواند به فرم** I3**- تبدیل شود و درنتیجه جاذبه ی الکترواستاتیک قوی­ای با کاتیون تعویض شده­ی موجود در ساختار برقرار می­کند. تفاوت در توزیع بار مثبت در این کاتیون ها موجب تفاوت در سرعت آزادسازی ید می­شود.**

**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] Safarifard, V., and Morsali, A. (2014). Influence of an amine group on the highly efficient reversible adsorption of iodine in two novel isoreticular 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.