

## سنتز و شناسایی دو شبکه فلز-آلی جدید روی (II) با قابلیت جذب ید در فاز محلول

الهام بلدی، ولی اله نوبخت\*، عباس ترسلی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۳/۰۸

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۲/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۲۴

### چکیده

در این پژوهش دو پلیمر کوئوردیناسیونی جدید از روی (II) حاوی اتصال دهنده ۴،۱-ترفتالیک اسید ( $H_2BCD$ ) یا ۲-آمینوترفتالیک اسید ( $NH_2-H_2BDC$ ) و لیگاند پلساز انعطاف ناپذیر ۴،۱-بیس-[[پیریدین ۴-ایل]متیلن]بنزن-۴،۱-دی آمین (4-bpmb) سنتز و شناسایی شده است. این دو پلیمر کوئوردیناسیونی روی (II)، از واکنش یک مول از نمک استات یا نیترات روی (II) با یک مول لیگاند انعطاف ناپذیر 4-bpmb و در حضور یک مول بنزن دی کربوکسیلیک اسید ( $H_2BDC$ ) یا ۲-آمینوبنزن دی کربوکسیک اسید ( $H_2BDC-NH_2$ ) در حلال DMF به روش سولوترمال در دمای  $120^\circ C$  و در مدت زمان ۴۸ ساعت به دست آمده است. این ترکیبات همچنین به دو روش دیگر از جمله استفاده از امواج فراصوت و روش مکانوشیمیایی (بدون حلال) در مدت زمانی کوتاهتر و بازه بالاتر سنتز شده‌اند. این دو ترکیب قادر به جذب و آزادسازی برگشت پذیر ید در فاز محلول نشان می‌باشند. علاوه بر این، تبدیل این دو شبکه کوئوردیناسیونی روی (II) به ذرات ZnO نیز مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: روی (II)، شبکه فلز-آلی، لیگاند انعطاف پذیر، جذب ید، نانو ذرات روی اکسید.

### ۱- مقدمه

چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل شناخته شده‌اند که در علم شیمی بیشترین رشد را در طی سه دهه‌ی گذشته داشته است [۱]. چارچوب‌های فلز-آلی متخلخل، هیبریدهای معدنی-آلی کریستالی سه بعدی هستند که از اتصال یون‌های فلزی یا واحدهای خوشه‌ای فلزی، به عنوان گره‌های ساختاری، و لیگاندهای آلی چنددندانه (مثل کربوکسیلات-ها، تترازولات‌ها، نیتریل‌ها و پیریدیل‌ها) به عنوان اتصال دهنده‌های ساختاری در سه بعد ساخته می‌شوند [۲ و ۳]. اندازه منافذ چارچوب‌های فلز-آلی متخلخل می‌تواند به راحتی توسط کنترل طول لیگاند آلی، از چند آنگستروم تا چند نانومتر تنظیم شود [۴]. همچنین دیواره‌های منافذ می‌تواند برای کاربردهای خاص با طراحی لیگاند عامل دار شود [۵-۸]. این دسته از ترکیبات نه تنها به علت توپولوژی و ساختارهای متنوع، بلکه به دلیل کاربردهای وسیع آن‌ها جهت ذخیره و جداسازی گازها [۹-۱۱]، لومینسانس [۱۲ و ۱۳]، خواص مغناطیسی [۱۴-۱۶]، فرایندهای کاتالیزوری ناهمگن [۱۷-۱۹]، تبادل یون [۲۰]، تهیه کامپوزیت‌ها [۲۱ و ۲۲] و غیره در سالهای اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. بر این اساس تلاش‌های فراوانی توسط محققین جهت طراحی و سنتز ساختارهای ویژه و جدید در حال انجام است. یکی از کاربردهای چارچوب‌های فلز-آلی جذب

گونه‌های آلاینده محیط زیست است. ید رادیواکتیو یکی از این آلاینده‌هاست که در ضایعات صنایع هسته‌ای ایجاد شده و سلامت انسان و موجودات زنده را تهدید می‌کند [۲۳-۲۵].  $^{129}\text{I}$  و  $^{131}\text{I}$  دو جزء اصلی پرتوزای این ضایعات هستند که به ترتیب دارای نیمه‌عمر ۱۵/۷ میلیون سال و ۸ روز می‌باشند. هر دو می‌توانند از طریق آب و غذا جذب بدن شوند و فرآیند متابولیک بدن انسان را تحت تاثیر قرار دهند [۲۶]. بنابراین به‌دام‌اندازی و ذخیره‌سازی ید رادیواکتیو از ضایعات هسته‌ای برای امنیت و سلامت عمومی بسیار حائز اهمیت است. تاکنون روش‌های گوناگونی جهت به‌دام‌اندازی و حذف ید مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است [۲۷-۲۹] که یکی از روش‌های جدید و موثر جذب ید، استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) می‌باشد. از این رو در طی چند سال گذشته، رفتار جذب و آزادسازی ید در چارچوب‌های فلز-آلی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳۴-۳۰]. فرآیند جذب ید در چارچوب‌های فلز-آلی یا پلیمرهای کوئوردیناسیونی در دو فاز محلول و گاز مورد بررسی قرار گرفته است. جذب ید از فاز گازی با تغییر رنگ پلیمر و افزایش جرم جاذب همراه است. جذب ید در فاز محلول بیشتر با استفاده از محلول ارغوانی رنگ  $\text{I}_2$  در سیکلوهگزان مورد آزمایش قرار می‌گیرد. کم‌رنگ شدن تدریجی رنگ محلول، نشان می‌دهد که ید در شبکه‌ی پلیمری ترکیب به دام افتاده است. محصور شدن یا جذب تدریجی ید در حالت محلول با اسپکتروسکوپی مرئی-فرابنفش قابل ردگیری است؛ هرچند فهم کامل رفتار جذب ید در فاز محلول و گاز هم‌چنان به‌عنوان یک چالش باقی مانده است و نیاز به بررسی‌های بیشتری دارد.

در این کار تحقیقاتی دو شبکه‌ی کوئوردیناسیونی پلیمری از یون روی (II) با سه روش سنتزی مختلف تهیه شده است. در این ترکیبات دیواره‌های چارچوب ساختاری با گروه‌های ایمین ( $-\text{N}=\text{CH}-$ ) تزئین شده است. علاوه بر این در یکی از ترکیبات، گروه آمین ( $-\text{NH}_2$ ) نیز به عنوان گروه‌عاملی به بخشی از دیواره‌های ساختار اضافه شده تا اثر نوع استخلاف بر توانایی جذب و واجذب ید در حالت محلول مورد بررسی قرار گیرد. در ادامه پلیمرهای حاصل به عنوان مواد اولیه جهت رسیدن به نانوذرات روی اکسید مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

۱- طیف‌های IR مواد جامد سنتز شده، با قرص KBr و در دامنه  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر FT-IR مدل BOME/MB 102 ثبت شده‌اند.

۲- طیف‌های مرئی-فرابنفش بررسی شده برای جذب ید، در دامنه‌ی  $700-200\text{ nm}$  با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر PERKIN ELMER مدل Lambda 12 در حلال سیکلوهگزان و اتانول به‌وسیله‌ی سل کوارتز ثبت شده است.

۳- حلال‌ها و مواد اولیه مورد نیاز جهت سنتز ترکیبات، بصورت تجاری از شرکت Merck, Sigma Aldrich و یا Fluka خریداری شده‌اند.

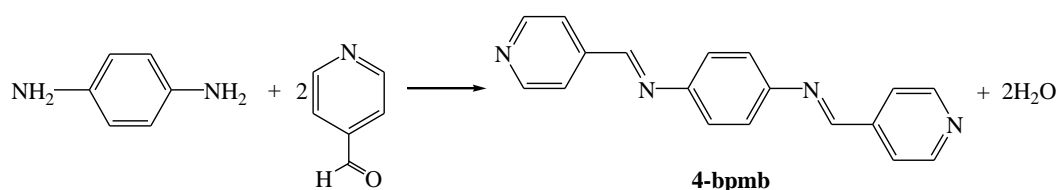
۴- از حمام اولتراسونیک مدل Bandelin آلمان جهت سنتز ترکیبات تحت تابش فراصوت استفاده شده است.

## ۲-۲- روش های آزمایشگاهی و تهیهی پلیمرهای کوئوردیناسیونی

## ۲-۲-۱- تهیهی لیگاند پلساز (۴-بیس) (پیریدین ۴-ایل) متیلن [بنزن-۴-دی آمین (4-bpmb)]

این لیگاند با استفاده از روش های گزارش شده در مقالات [۳۵] به شرح زیر تهیه شد:

۲/۱۴ گرم (۲۰ میلی مول) ۴-پیریدین کربالدهید در ۲۵ میلی لیتر اتانول حل شد و به آرامی به ۱/۰۸ گرم (۱۰ میلی مول) فنیلن دی آمین که در ۲۵ میلی لیتر اتانول حل گردید، اضافه شد. به محض اضافه شدن، رسوبات زرد رنگی ایجاد شد. مخلوط حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد (واکنش ۱). در اثر حرارت رسوبات کاملاً حل شد و محلول زرد رنگ شفاف ایجاد شد. محلول واکنش در ظرف مناسبی ریخته تا خشک شد و بلورهای زرد رنگ محصول بدست آمد. (وزن محصول ۲/۸۵ گرم، بازده ۹۶٪).

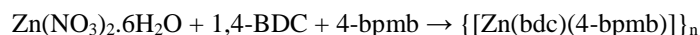


واکنش ۱: واکنش تهیهی لیگاند (۴-بیس) (پیریدین ۴-ایل) متیلن [بنزن-۴-دی آمین (4-bpmb)]

۲-۲-۲- تهیهی ترکیب کوئوردیناسیونی  $\{[\text{Zn}(\text{BDC})(4\text{-bpmb})]\}_n \cdot n\text{DMF}$  (۱) به روش سولوترمال

مقدار ۰/۱۰ گرم  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (۰/۳۳ میلی مول)، ۰/۰۶ گرم ۴-بنزن دی کربوکسیلیک اسید ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ) (۰/۳۳ میلی مول) و ۰/۱۰ گرم لیگاند 4-bpmb (۰/۳۳ میلی مول)، در بشرهای جداگانه، مجموعاً در ۲۰ میلی لیتر DMF حل شد. بشرهای حاوی مواد واکنش گر را به مدت ۳۰ دقیقه در آون (دمای  $80^{\circ}\text{C}$ - $100^{\circ}\text{C}$ ) قرار داده تا گرم شد. این عمل به منظور جلوگیری از ایجاد رسوب لحظه ای در هنگام اضافه کردن واکنش گرها به یکدیگر صورت گرفت. سپس ابتدا محلول حاوی فلز روی (II) و لیگاند 4-bpmb را درون ظرف تفلون مخصوص ریخته شد، محلول شفاف نارنجی رنگی ایجاد شد. پس از آن با اضافه کردن محلول حاوی  $\text{H}_2\text{BDC}$  به ظرف تفلون رنگ محلول به قرمز نارنجی تبدیل شد (واکنش ۲). ظرف تفلون را در رآکتور استیل قرار داده، رآکتور به مدت ۴۸ ساعت در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  در آون حرارت داده شد. پس از گذشت دو روز طی یک دوره ۸ ساعته دمای آون با سرعت ۱۰ درجه بر ساعت کاهش و رآکتور سرد شد. پس از باز کردن رآکتور در ته ظرف تفلون بلورهای مکعبی نارنجی رنگ تشکیل شد. بلورها با مقدار جزئی DMF شسته شد. به دلیل قابل انتظار بودن تخلخل برای پلیمر ۱ و حضور نوار ارتعاشی مربوط به ارتعاشات گروه کربونیل حلال DMF در طیف مادون قرمز این ترکیب، برای حذف حلال از ساختار، پیش از انجام آنالیز عنصری ترکیب ۱ به مدت ۸ ساعت به پمپ خلاء وصل شد تا حلال موجود در ساختار حذف شود (وزن محصول ۰/۱۶ گرم و راندمان بر حسب روی ۶۷ درصد است).  $\{[\text{Zn}(\text{BDC})(4\text{-bpmb})]\}_n$  (530.87 g/mol).

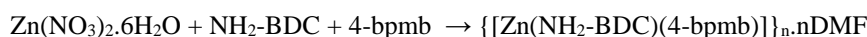
نتایج تئوری: C= 60.53, H= 3.48, N= 10.58; نتایج تجربی: C= 59.91, H= 3.38, N= 10.41.



واکنش ۲: واکنش تهیهی ترکیب پلیمری ۱

### ۳-۲-۲- تهیهی ترکیب کوئوردیناسیونی $\{[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{-BDC})(4\text{-bpmb})]\}_n \cdot \text{nDMF}$ (۲) به روش سولوترمال

این پلیمر به روشی مشابه با روش سنتز پلیمر ۱ تهیه شد (واکنش ۳)، با این اختلاف که به جای ترکیب  $1,4\text{-H}_2\text{BDC}$  از  $0.06$  گرم ( $0.33$  میلی مول)  $\text{NH}_2\text{-BDC}$  استفاده شد (وزن محصول  $0.12$  گرم و راندمان بر حسب روی  $68$  درصد است).



واکنش ۳: واکنش تهیهی ترکیب پلیمر ۲

### ۴-۲-۲- تهیهی پلیمر کوئوردیناسیونی $\{[\text{Zn}(\text{BDC})(4\text{-bpmb})]\}_n \cdot \text{nDMF}$ (۱) با استفاده از امواج فراصوت

مقدار  $0.06$  گرم ( $0.33$  میلی مول)  $\text{H}_2\text{BDC}$  را در  $5$  میلی لیتر  $\text{DMF}$  حل شد و  $2$  میلی لیتر تری اتیل آمین به آن اضافه شد ( $\text{pH}=8$ )، محلول حاصل به  $10$  میلی لیتر محلول  $\text{DMF}$  حاوی  $0.10$  گرم ( $0.33$  میلی مول) لیگاند  $4\text{-bpmb}$  در حمام اولتراسوند اضافه شد. سپس به آهستگی و قطره قطره  $5$  میلی لیتر محلول  $\text{DMF}$  حاوی  $0.10$  گرم ( $0.33$  میلی مول) روی نیترات  $6$ ،  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، به محلول فوق در حمام اولتراسوند اضافه گردید. رنگ محلول از نارنجی به قرمز نارنجی تغییر کرد و رسوباتی ایجاد شد. مخلوط واکنش به مدت  $90$  دقیقه دیگر تحت امواج فراصوت قرار گرفت. رسوبات زرد رنگ ترکیب سه مرتبه با  $\text{DMF}$  شسته شد و در دمای محیط خشک شد. (وزن محصول  $0.14$  گرم و راندمان بر حسب روی  $81$  درصد است).

### ۵-۲-۲- تهیهی پلیمر کوئوردیناسیونی $\{[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{-BDC})(4\text{-bpmb})]\}_n$ (۲) با استفاده از امواج فراصوت

برای تهیهی پلیمر کوئوردیناسیونی  $\{[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{-BDC})(4\text{-bpmb})]\}_n$  با استفاده از امواج فراصوت مشابه روش سنتز پلیمر ۱ عمل شد با این تفاوت که به جای  $\text{H}_2\text{BDC}$  از  $0.06$  گرم ( $0.33$  میلی مول)  $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$  استفاده شد. لازم به ذکر است که با افزودن تری اتیل آمین  $\text{pH}$  محلول  $11$  شد (وزن محصول  $0.15$  گرم و راندمان بر حسب روی  $82/5$  درصد است).

### ۶-۲-۲- تهیهی پلیمر کوئوردیناسیونی $\{[\text{Zn}(\text{BDC})(4\text{-bpmb})]\}_n \cdot \text{nDMF}$ (۱) به روش مکانوشیمیایی (سایشی)

در این روش پلیمر مورد نظر تنها با ساییدن مواد اولیه و بدون استفاده از حلال سنتز شد. بدین منظور مقدار  $0.01$  گرم ( $0.03$  میلی مول)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ،  $0.07$  گرم ( $0.03$  میلی مول)  $\text{H}_2\text{BDC}$  و  $0.01$  گرم ( $0.03$  میلی مول) لیگاند  $4\text{-bpmb}$  به مدت  $30$  دقیقه به طور کامل در هاون عقیق ساییده شد. جامد زرد رنگ به دست آمده به منظور خالص سازی و حذف مواد اولیه احتمالی باقی مانده سه مرتبه با  $\text{DMF}$ ، سه مرتبه با اتانول و سه مرتبه با دی اتیل اتر شسته شد و در محیط خشک گردید (وزن محصول  $0.01$  گرم و راندمان بر حسب روی  $69/5$  درصد است). پلیمر کوئوردیناسیونی ۲ نیز با روشی مشابه با استفاده از  $0.01$  گرم ( $0.03$  میلی مول)  $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$  به جای استفاده از  $\text{H}_2\text{BDC}$  با بازده  $71$  درصد به دست آمد.

## ۷-۲-۲-تهیه‌ی نانوذرات اکسید روی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی ۱ و ۲

از طریق کلسینه کردن پلیمرهای کوئوردیناسیونی ۱ و ۲ در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت در کوره، ذرات ZnO تشکیل شد. بدین منظور ۰/۲۱ گرم پلیمر کوئوردیناسیونی ۱ و ۰/۱۴ گرم پلیمر کوئوردیناسیونی ۲ در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت حرارت داده شد و به ترتیب مقدار ۰/۰۴ گرم و ۰/۰۳ گرم رسوب سفید رنگ ZnO ایجاد شد. تشکیل اکسیدروی توسط دو تکنیک PXRD و طیف سنجی مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت.

## ۸-۲-۲-جذب ید در فاز محلول توسط پلیمرهای کوئوردیناسیونی روی (II)

جذب ید توسط پلیمرهای کوئوردیناسیونی ۱ و ۲ در محلول ید در سیکلوهگزان مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور مقدار ۰/۱۰ گرم از پلیمرها را در ته ظرف شیشه‌ای کوچک قرار داده شد و سپس ۴ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۰۵ مولار ید در سیکلوهگزان به آن اضافه گردید، درب ظرف شیشه‌ای را بسته و تا اتمام فرایند جذب در مکانی ثابت و بدون حرکت قرار داده - شد. رنگ ارغوانی محلول ۰/۰۰۵ ید در طول فرایند جذب به تدریج کم‌رنگ و در انتها بی‌رنگ شد و رنگ پلیمرها از زرد به قهوه‌ای تیره تا سیاه تغییر کرد. پلیمرهای حاوی ید جذب شده به ترتیب به صورت  $1-I_2$  و  $2-I_2$  نام‌گذاری شد. واجذب یا آزادسازی ید در اتانول مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، پس از شستشوی ترکیبات  $1-I_2$  و  $2-I_2$  با سیکلوهگزان و خشک شدن در دمای محیط، به ۰/۰۵ گرم از این رسوبات، ۳ میلی‌لیتر اتانول اضافه گردید. همزمان با آزاد شدن ید از ساختار ترکیب در اتانول، رنگ اتانول از بی‌رنگ به زرد تا قهوه‌ای تبدیل شد. هر یک از فرایندهای جذب و واجذب ید با استفاده از تکنیک طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش نیز مورد بررسی قرار گرفت.

## ۳-نتایج و بحث

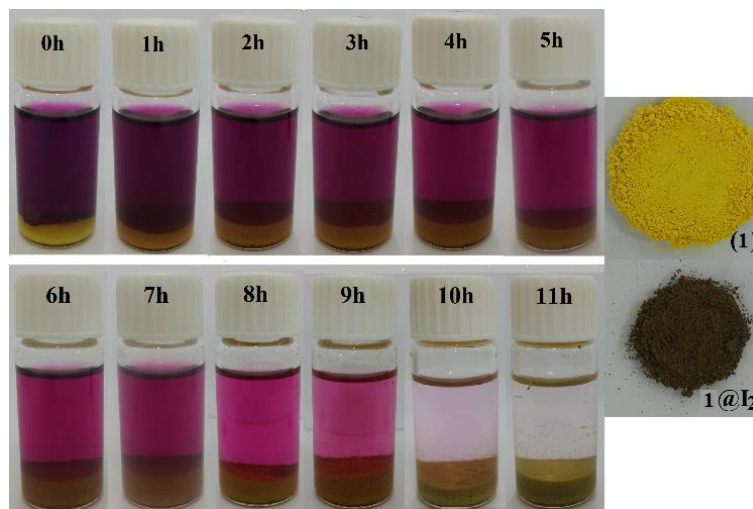
## ۱-۳-بررسی طیف مادون قرمز پلیمرهای کوئوردیناسیونی روی (II)

طیف مادون قرمز پلیمرهای  $[Zn(BDC)(4-bpmb)]_n.nDMF$  (۱) و  $[Zn(NH_2-BDC)(4-bpmb)]_n.nDMF$  (۲) در شکل (۳) نشان داده شده‌است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود طیف مادون قرمز دو ترکیب ۱ و ۲ تقریباً شبیه به هم می‌باشد. نوار ارتعاشی تیز و قوی موجود در عدد موج  $1611\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس ارتعاش کششی پیوند دوگانه C=N لیگاند 4-bpmb می‌باشد که نسبت به لیگاند آزاد به سمت فرکانس پایین‌تر جابه‌جا شده است. سایر نوارهای ارتعاشی مشخصه‌ی لیگاند 4-bpmb کوئوردینه شده در اعداد موج  $565\text{ cm}^{-1}$ ،  $621\text{ cm}^{-1}$ ،  $845\text{ cm}^{-1}$ ،  $1014\text{ cm}^{-1}$ ،  $1094\text{ cm}^{-1}$ ،  $1390\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. نوارهای ارتعاشی در اعداد موج  $3351\text{ cm}^{-1}$  و  $3447\text{ cm}^{-1}$  در پلیمر ۲ مربوط به ارتعاشات گروه  $NH_2$  و نوار ارتعاشی در عدد موج  $1255\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-N گروه  $C-NH_2$  در ترکیب ۲-آمینوترفتالیک‌اسید می‌باشد. نوار ارتعاشی عامل کربونیل حلال

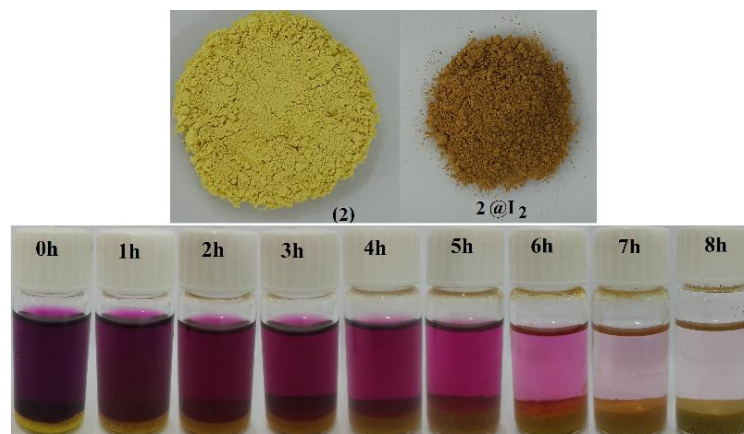
DMF در عدد موج  $1678\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه دی کربوکسیلات در ترکیب ۱ به ترتیب در عدد موج  $1392$  و  $1606\text{ cm}^{-1}$  و در ترکیب ۲ به ترتیب در عدد موج  $1380$  و  $1610\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود [۳۶].

### ۲-۳- بررسی جذب ید توسط پلیمرهای کوئوردیناسیونی روی (II)

پس از تهیه و شناسایی ترکیبات ۱ و ۲ قابلیت جذب ید این دو پلیمر کوئوردیناسیونی در فاز محلول مورد بررسی قرار گرفت. با قرار دادن رسوب پلیمرهای ۱ و ۲ در محلول  $0.05\%$  مولار ید در سیکلوهگزان، رنگ بنفش تیره محلول ید به تدریج به صورتی کم‌رنگ و در نهایت پس از ۱۱ و ۸ ساعت به ترتیب برای پلیمرهای ۱ و ۲ بی‌رنگ می‌گردد. در طی فرایند جذب ید رنگ پلیمرهای ۱ و ۲ از زرد به قهوه‌ای تغییر می‌یابد (شکل ۱).



(الف)

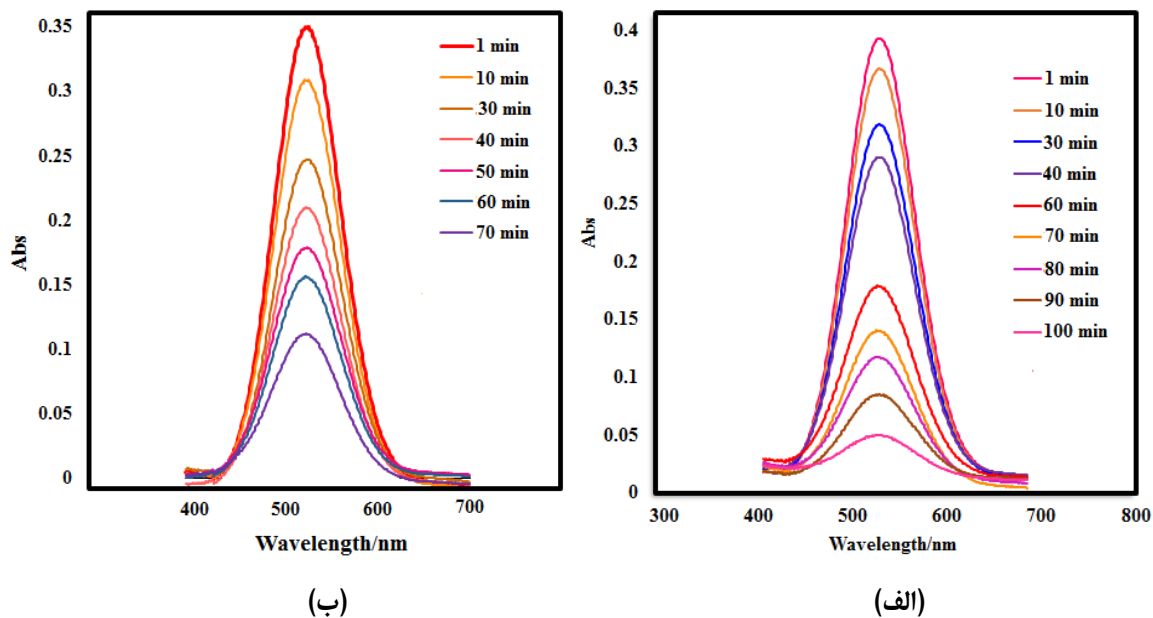


(ب)

شکل (۱): تغییر رنگ پلیمر و محلول ید طی فرایند جذب ید توسط الف) ترکیب ۱ و ب) ترکیب ۲

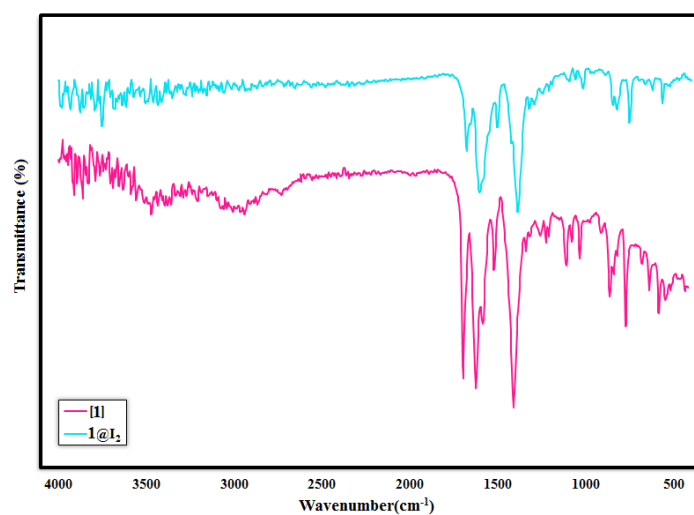
جذب ید در فاز محلول با تکنیک طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش نیز مورد بررسی قرار گرفت. نوار جذبی با طول موج ماکزیمم  $521\text{ nm}$  مربوط به حضور ید در محلول سیکلوهگزان می‌باشد که با گذشت زمان و جذب ید توسط پلیمرهای ۱ و ۲ شدت این

نوار جذبی کاهش می‌یابد (شکل ۲). ظرفیت جذب یید ترکیب ۱ و ۲ به ترتیب ۴۰ و  $46 \text{ mg.g}^{-1}$  اندازه‌گیری شد که قابل مقایسه با ظرفیت جذب سایر پلیمرهای کوئوردیناسیونی استفاده شده جهت جذب یید در فاز محلول است [۳۷-۳۹].

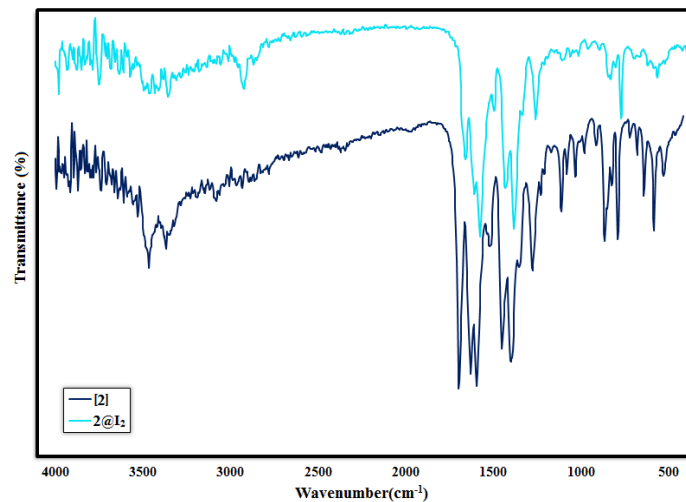


شکل (۲): کاهش شدت نوار جذبی در طیف UV-Vis طی فرایند جذب یید توسط پلیمر الف (۱ و ب) ۲

طیف مادون قرمز ترکیب ۱ و ۲ قبل و پس از جذب یید به ترتیب در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود طیف این ترکیبات پس از جذب یید با طیف پلیمر اولیه مشابه بوده و تنها شدت پیک‌ها نسبت به پلیمر اولیه کم‌تر شده است.



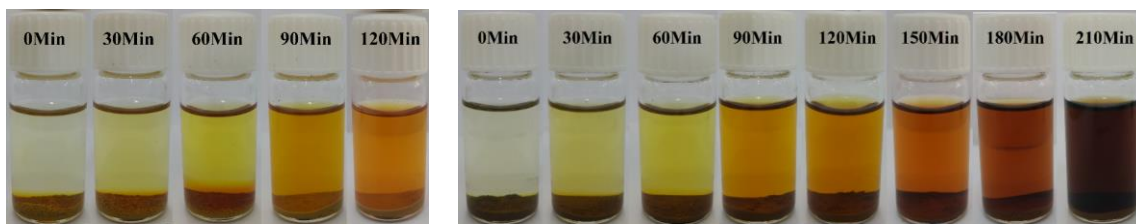
(الف)



(ب)

شکل (۳): مقایسه‌ی طیف مادون قرمز قبل و پس از جذب ید الف) ترکیب ۱ و ب) ترکیب ۲

به منظور فرایند واجذب و آزادسازی ید از پلیمرهای I<sub>2</sub>-۱ و I<sub>2</sub>-۲ مقدار ۰/۱ گرم از رسوب این ترکیبات در ۵ میلی لیتر اتانول به حالت تعلیق درآورده می‌شود. با گذشت زمان و آزادسازی ید، اتانول به رنگ نارنجی تا قهوه‌ای تیره تبدیل می‌شود. این تغییر رنگ در پلیمرهای ۱ و ۲ در شکل (۴) نشان داده شده است.



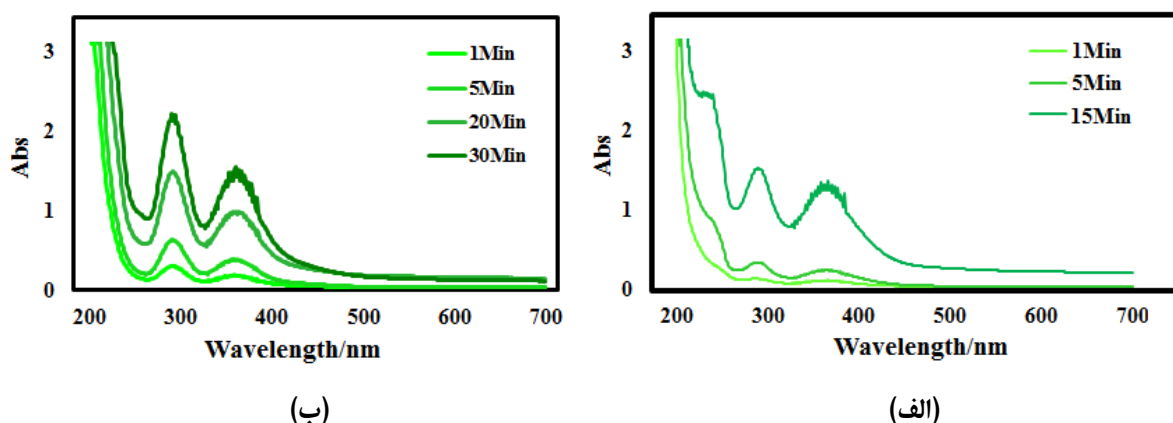
(ب)

(الف)

شکل (۴): تصاویر واجذب ید در اتانول و تغییر رنگ محلول برای پلیمر الف) I<sub>2</sub>-۱ و ب) I<sub>2</sub>-۲

فرایند واجذب ید نیز با استفاده از تکنیک طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). نوارهای جذبی با طول موج‌های ۲۱۰، ۲۸۰ و ۳۶۰ nm مربوط به آزادسازی ید در اتانول می‌باشد که با گذشت زمان و آزادسازی بیشتر ید در اتانول شدت این نوارهای جذبی افزایش می‌یابد. نوار جذبی موجود در ۲۱۰ nm به گونه‌ی I<sub>2</sub> در اتانول و نوارهای جذبی در ۲۸۰ و ۳۶۰ nm به گونه‌های پلی‌یدید مانند I<sub>3</sub><sup>-</sup> نسبت داده می‌شود [۳۶].

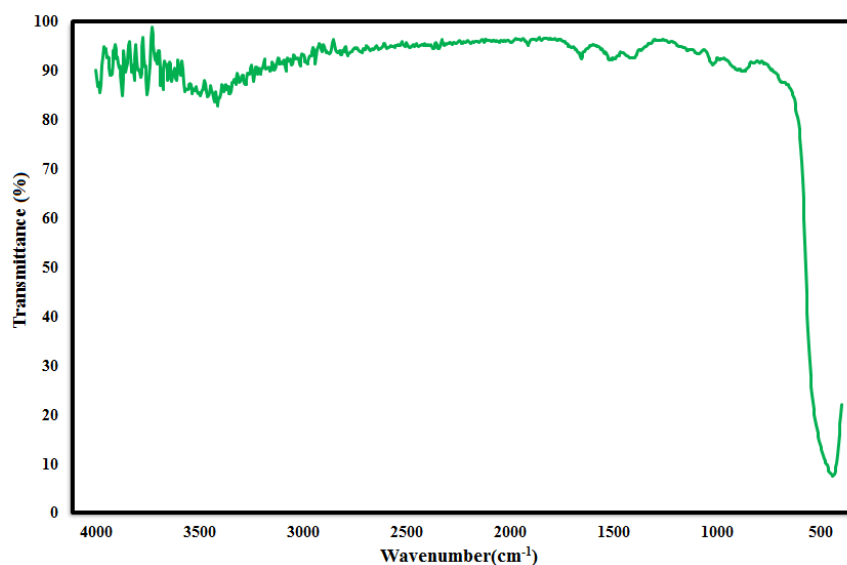




شکل (۵): افزایش شدت نوارهای جذبی در طیف UV-Vis طی فرایند واجذب ید توسط الف) ۱- $I_2$  و ب) ۲- $I_2$

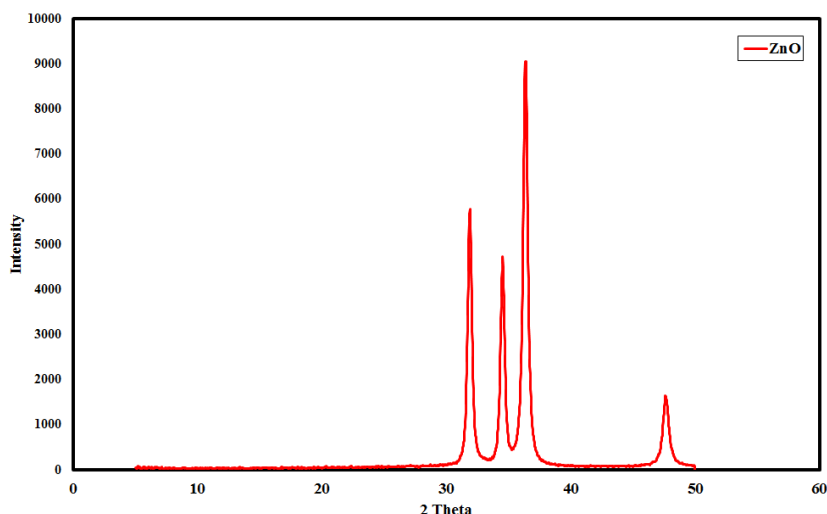
### ۳-۳- بررسی طیف مادون قرمز و الگوی PXRD ذرات اکسید روی

طیف مادون قرمز ذرات اکسید روی که با قرار دادن پلیمرهای ۱ و ۲ در دمای  $50^\circ\text{C}$  به مدت ۵ ساعت حاصل شده است، در شکل (۶) نشان داده شده است. این طیف نسبت به طیف پلیمرهای کوئوردیناسیونی اولیه بسیار ساده است. نوار ارتعاشی مشاهده شده در عدد موج  $430\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Zn-O می‌باشد.



شکل (۶): طیف مادون قرمز نانو ذرات اکسید روی (ZnO)

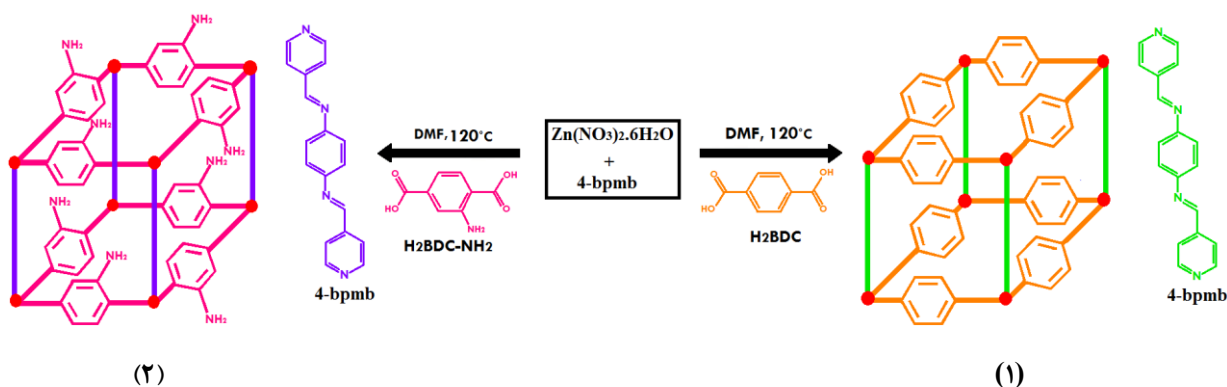
الگوی پراش اشعه ایکس پودری نانو ذره‌ی اکسید روی در شکل (۷) نشان داده شده است، این الگو تطابق کامل با طرح PXRD ارائه شده در کارت استاندارد ZnO (JCPDS 036-14514) دارد. پیک‌های موجود در  $2\theta$   $31.71^\circ$ ،  $34.40^\circ$ ،  $36.42^\circ$  و  $47.58^\circ$  به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۱۰۲) فاز هگزاگونالی ذرات اکسید روی می‌باشد.



شکل (۷): الگوی PXRD ترکیب ZnO

#### ۴- نتیجه گیری

هدف از این پژوهش تهیه دو چارچوب فلز-آلی روی (II) با ساختاری مشابه اما گروه‌های عاملی متفاوت بوده است تا اثر گروه عاملی بر روی قابلیت جذب ید مورد بررسی قرار گیرد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که قابلیت و سرعت جذب ید از یک محلول توسط پلیمر ۲ که حاوی گروه عاملی  $\text{-NH}_2$  بر روی دیواره‌های چارچوب خود می‌باشد از پلیمر ۱ بیشتر است. این در حالی است که فرایند واجذب ید از پلیمر ۱- $\text{I}_2$  در اتانول سریعتر از ۲- $\text{I}_2$  صورت می‌گیرد. علت را می‌توان به برهم‌کنش ضعیف  $\text{N-H}\cdots\text{I}$  بین مولکول‌های  $\text{I}_2$  با واحدهای  $\text{-NH}_2$  در چارچوب ساختار ترکیب ۲ نسبت داد که این نوع برهم‌کنش در ساختار ترکیب ۱ (که فاقد گروه‌های آمین است) نمی‌تواند وجود داشته باشد. بنابراین این دسته از ترکیبات می‌توانند جاذب‌های مناسبی برای جذب ید رادیواکتیو از ضایعات صنایع هسته‌ای در حالت محلول باشند. ساختار پیشنهادی دو پلیمر تهیه شده در شکل (۸) نشان داده شده است.



شکل (۸): ساختار پیشنهادی پلیمرهای کوئوردیناسیونی روی (II). کره‌های قرمز رنگ موقعیت اتم‌های روی را نشان می‌دهد.

## ۵- تشکر و قدردانی

مولفین از دانشگاه شهید چمران اهواز به دلیل حمایت‌های مالی از این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌کنند.

## ۶-مراجع

- [1] J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, **38** (2009) 1213.
- [2] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **34** (2001) 319.
- [3] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, **38** (2009) 1257.
- [4] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, **295** (2002) 469.
- [5] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.*, **37** (2008) 191.
- [6] M. P. Suh, Y. E. Cheon and E. Y. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, **252** (2008) 1007.
- [7] S. Kitagawa, S.-i. Noro and T. Nakamura, *Chem. Commun.*, (2006) 701.
- [8] S. Kitagawa and R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.*, **251** (2007) 2490.
- [9] E. Barea, C. Montoro and J. A. R. Navarro, *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014) 5419.
- [10] Y. He, W. Zhou, G. Qian and B. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014) 5657.
- [11] S. Qiu, M. Xue and G. Zhu, *Chem. Soc. Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014) 6116.
- [12] J. M. Zhou, W. Shi, H. M. Li and H. Li, Cheng, *J. Phys. Chem. Commun.*, **118** (2014) 416.
- [13] V. Stavila, A. A. Talin and M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014) 5994.
- [14] Y. L. Hou, G. Xiong, P. F. Shi, R. R. Cheng, J. Z. Cui and B. Zhao, *Chem. Commun.*, **49** (2013) 6066.
- [15] J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese and J.R. Long, *Nat. Chem.*, **5**, (2013) 577.
- [16] G. Xiong, X.Y. Qin, P.F. Shi, Y.L. Hou, J.Z. Cui and B. Zhao, *Chem. Commun.*, **50** (2014) 4255.
- [17] Y. Liu, W.M. Xuan and Y. Cui, *Adv. Mater.*, **22** (2010) 4112.
- [۱۸] ساعدی، زهرا؛ روشنی، محمود؛ افضل‌نیا، احمد؛ موسی‌بیگی، طاهره، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۴۶ (۱۳۹۷) ص ۲۹.
- [19] A. Corma, H. Garcia, and F. X. LlabresXamena, *Chem. Rev.*, **110** (2010) 4606.
- [20] J. Fu, H. Li, Y. Mu, H. Hou and Y. Fan, *Chem. Commun.*, **47** (2011) 5271.
- [21] Q.-L. Zhu and Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014) 5468.
- [22] N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, **112** (2012) 933-969.
- [23] B. Xin, G. Zeng, L. Gao, Y. Li, S. Xing, J. Hua, G. Li, Z. Shi and S. Feng, *Dalton Trans.*, **42** (2013) 7562.
- [24] J. Y. Lu, *Coord. Chem. Rev.*, **246** (2003) 327.
- [25] J. E. T. Hoevea and M. Z. Jacobson, *Energy Environ. Sci.*, **5**, (2012) 8743.

- [26] C. Pei, T. Ben, S. Xua and S. Qiu, *J. Mater. Chem. A.*, **2** (2014) 7179.
- [27] E. Nyenwe and S. D. Jack, *Am. J. Med. Sci.*, **337** (2009) 37.
- [28] D. F. Sava, M. A. Rodriguez, K. W. Chapman, P. J. Chupas, J. A. Greathouse, P. S. Crozier and T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 12398.
- [29] Z. J. Zhang, W. Shi, Z. Niu, H. H. Li, B. Zhao, P. Cheng, D. Z. Liao and S. P. Yan, *Chem. Commun.*, **47** (2011) 6425.
- [30] P. Cui, L. Ren, Z. Chen, H. Hu, B. Zhao, W. Shi and P. Cheng, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 2303.
- [31] M. H. Zeng, Q. X. Wang, Y. X. Tan, S. Hu, H. X. Zhao, L. S. Long and M. Kurmoo, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 2561.
- [32] Z. Yin, Q. X. Wang and M. H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 4857.
- [33] B. Wang, Y. Zhang, T. Liu, M. Kurmoo and S. Gao, *Adv. Funct. Mater.*, **17** (2007) 1523.
- [34] H. J. Choi and M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 15844.
- [35] H.N. Kim, H. K. Lee and S. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **26** (2005) 892.
- [36] V. Safarifard and A. Morsali, *CrystEngComm*, **16** (2014) 8660.
- [37] Q. K. Liu, J. P. Ma and Y. B. Dong, *Chem. Commun*, **47** (2011) 7185.
- [38] H. Kitagawa, H. Ohtsu and M. Kawano, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **52** (2013) 12395.
- [39] W. W. He, S. L. Li, G. S. Yang, Y. Q. Lan, Z. M. Su and Q. Fu, *Chem. Commun.*, **48** (2012) 10001.