

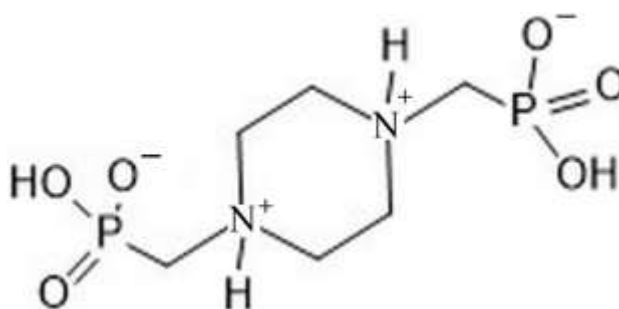
اطلاعات تکمیلی

کاربرد فوتوکاتالیستی چارچوب فلز-آلی بر پایه فسفونیک اسید برای حذف بیس فنول
آ در نور طبیعی خورشید

علیرضا فرخی*، فرزانه بیواره، سعیده دژبحش پور، علی زراعتکار مقدم
گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

۱- روش سنتز لیگاند ۴و۱- بیس (فسفونومتیل) پی پیرازین (H₄L)

مقدار ۳/۶ گرم (۴۱/۷ میلی مول) آمین پی پیرازین، ۱۷ میلی لیتر آب مقطر و ۱۷ میلی لیتر کلرید یک اسید غلیظ باهم مخلوط شد. به مخلوط حاصل ۱۰/۲۶ گرم (۱۲/۵ میلی مول) فسفرو اسید (نسبت ۳ برابر مولی آمین) اضافه گردید و به مدت ۱ ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. به مخلوط واکنش توسط دکانتور ۱۳/۲۶ میلی لیتر فرمالدهید ۲۵ درصد (نسبت مولی ۴ برابر مولی آمین) به آرامی طی ۲ ساعت افزوده شد و پس از آن به مدت ۴ ساعت رفلکس ادامه پیدا کرد. در انتها رسوب سفید حاصل از واکنش با کاغذ صافی، جدا و با اتانول سرد شستشو داده شد (بازده = ۷۵/۳٪ و دمای ذوب = ۳۲۵ °C). داده‌های مربوط به طیف‌های IR، ³¹P NMR، ¹H NMR، ¹³C NMR در شکل‌های S2 تا S5 آمده است.



شکل S1- فرمول ساختاری لیگاند H₄L.

۲- تفسیر نتایج طیف سنجی FT-IR لیگاند H₄L

شکل S2 طیف FT-IR مربوط به لیگاند را نشان می‌دهد. نوار 3396 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی ناشی از پیوند N⁺-H می‌باشد. دو نوار در محدوده $2950\text{--}3005\text{ cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن C-H آلیفاتیک می‌باشد. ارتعاشات مربوط به پیوند PO-H در محدوده $2275\text{--}2695\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود. نوارهای مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن

گروه PO_3H به صورت چند سیگنال شدید در محدوده $1163-911 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است. ارتعاشات خمشی متقارن و نامتقارن این گروه به صورت جذب‌های متوسط یا ضعیف در محدوده $573-430 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود.

۳- تفسیر نتایج طیف سنجی NMR لیگاند H_4L

طیف 1H NMR و ^{13}C NMR لیگاند در شکل‌های S3 و S4 نشان داده شده است. در طیف 1H NMR پیک در ناحیه $2/7 \text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن‌های گروه متیلنی که بر اثر جفت‌شدگی با هسته اتم فسفر به صورت دوتایی دیده می‌شود. پیک پهن در ناحیه $3/07 \text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن‌های حلقه پی‌پیرازین می‌باشد. همچنین در طیف کربن این ترکیب، پیک یکتایی در ناحیه $52/4 \text{ ppm}$ مربوط به کربن‌های حلقه پی‌پیرازین و پیک یکتایی در $55/7 \text{ ppm}$ ناشی از کربن‌های گروه متیلن مشاهده می‌شود. لازم به ذکر است وجود پیک تکی در طیف $^{13}P\{H\}$ NMR این ترکیب سنتز لیگاند خالص را تأیید می‌کند (شکل S5).

۴- روش سنتز کاتالیست: $STA-12(Fe)(Fe_2L.4.5H_2O)$

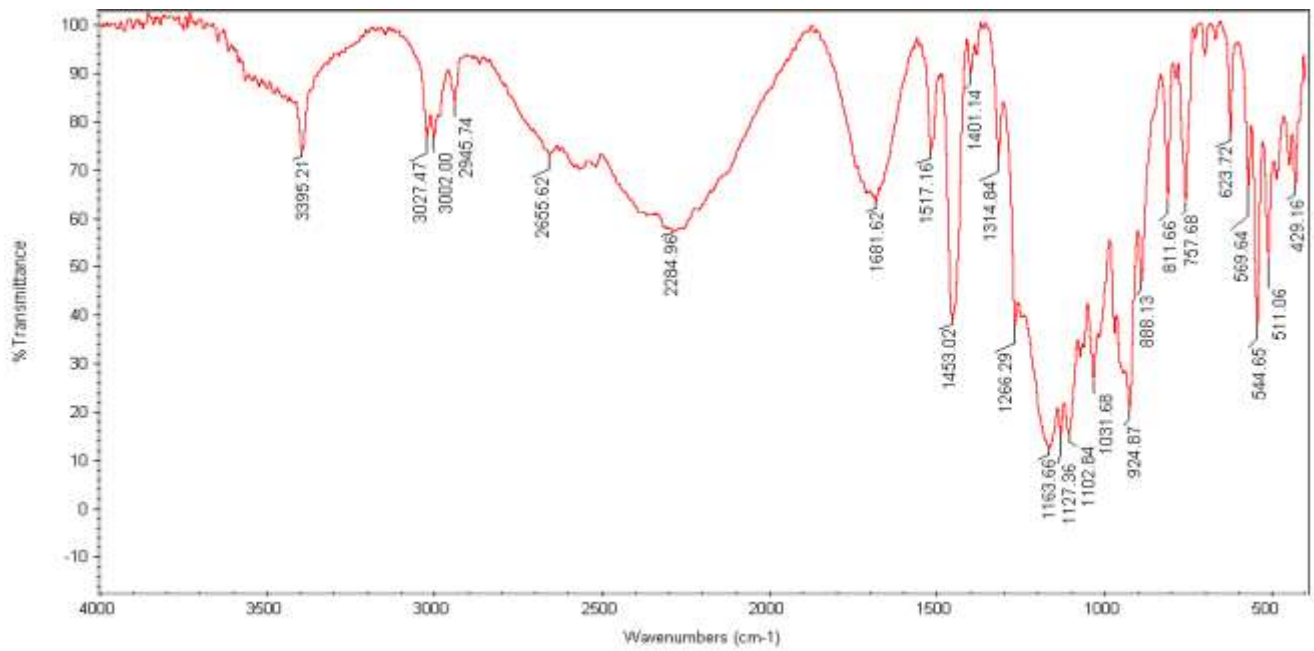
برای سنتز چارچوب فلز-آلی دارای ساختار STA-12 مقدار $0/512$ گرم ($2/58$ میلی مول) آهن (II) کلراید، $0/355$ گرم ($1/29$ میلی مول) لیگاند H_4L ، $0/218$ گرم ($3/9$ میلی مول) پتاسیم هیدروکسید درون 20 میلی لیتر آب افزوده شد. نسبت مولی لیگاند/فلز/پتاس/آب برابر با $1/1/3/900$ است. این مخلوط به مدت نیم ساعت در دمای اتاق همزده شد تا اینکه ژل سبز رنگی به دست آمد. در این لحظه pH مخلوط واکنش $6/5$ بود. ژل حاصل به داخل ظرف هیدروترمال با حجم 40 میلی لیتر وارد شده و در دمای $160^\circ C$ برای 72 ساعت نگهداری شد. محصول به دست آمده به صورت ذرات کریستالی سبز روشن بود. نتایج آنالیز عنصری و شناسایی این ترکیب در جداول S1 و S2 و شکل‌های S6 تا S10 دیده می‌شود. داده‌های مربوط به شناسایی فوتوکاتالیست، قبلاً در مرجع ۱۴ گزارش شده است.

جدول S1- نتایج آنالیز عنصری چارچوب فلز-آلی سنتز شده.

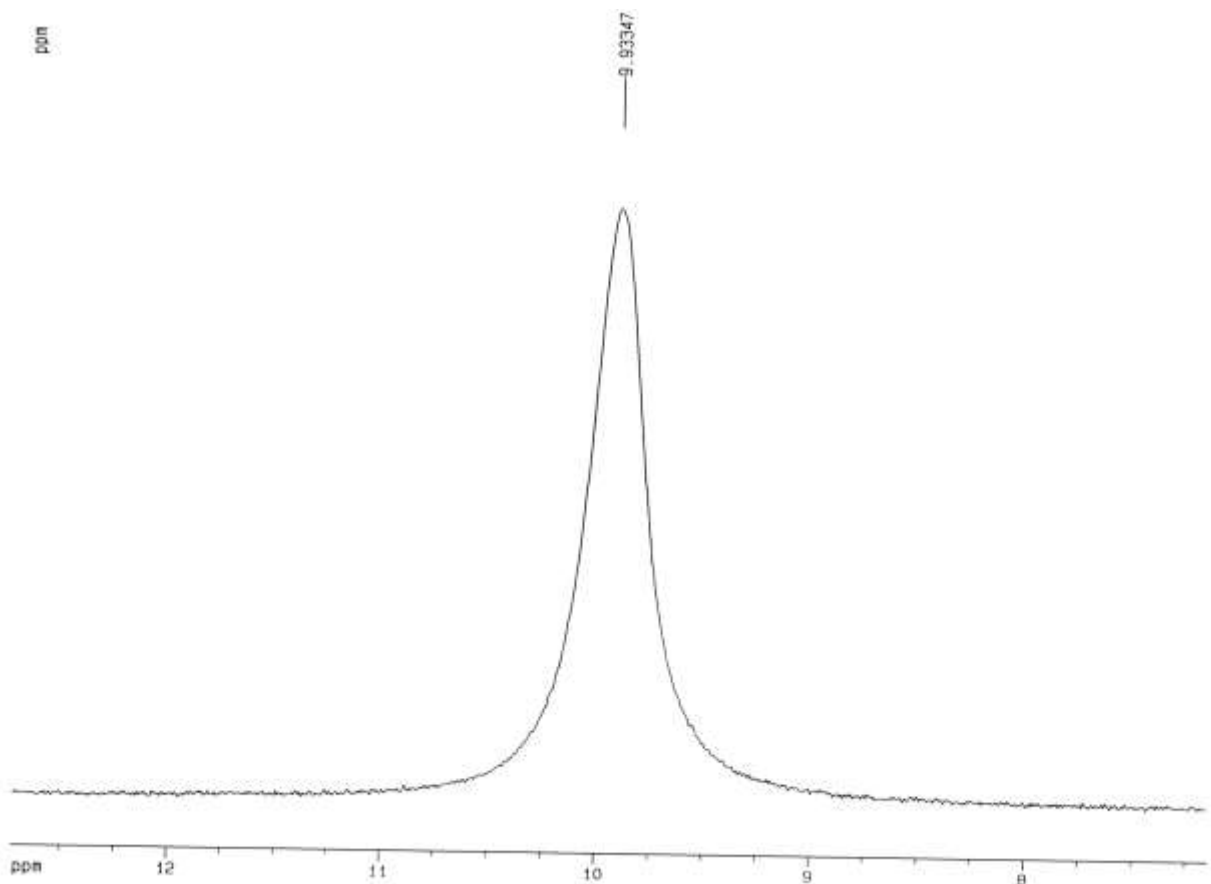
Fe%	N%	C%	H%	
24/44	6/13	15/84	4/65	تجربی
24/12	6/05	15/56	4/57	تئوری
22/94	-	-	-	بعد از 4 بار واکنش

جدول S2- ویژگی سطح و حفرات چارچوب فلز-آلی سنتز شده.

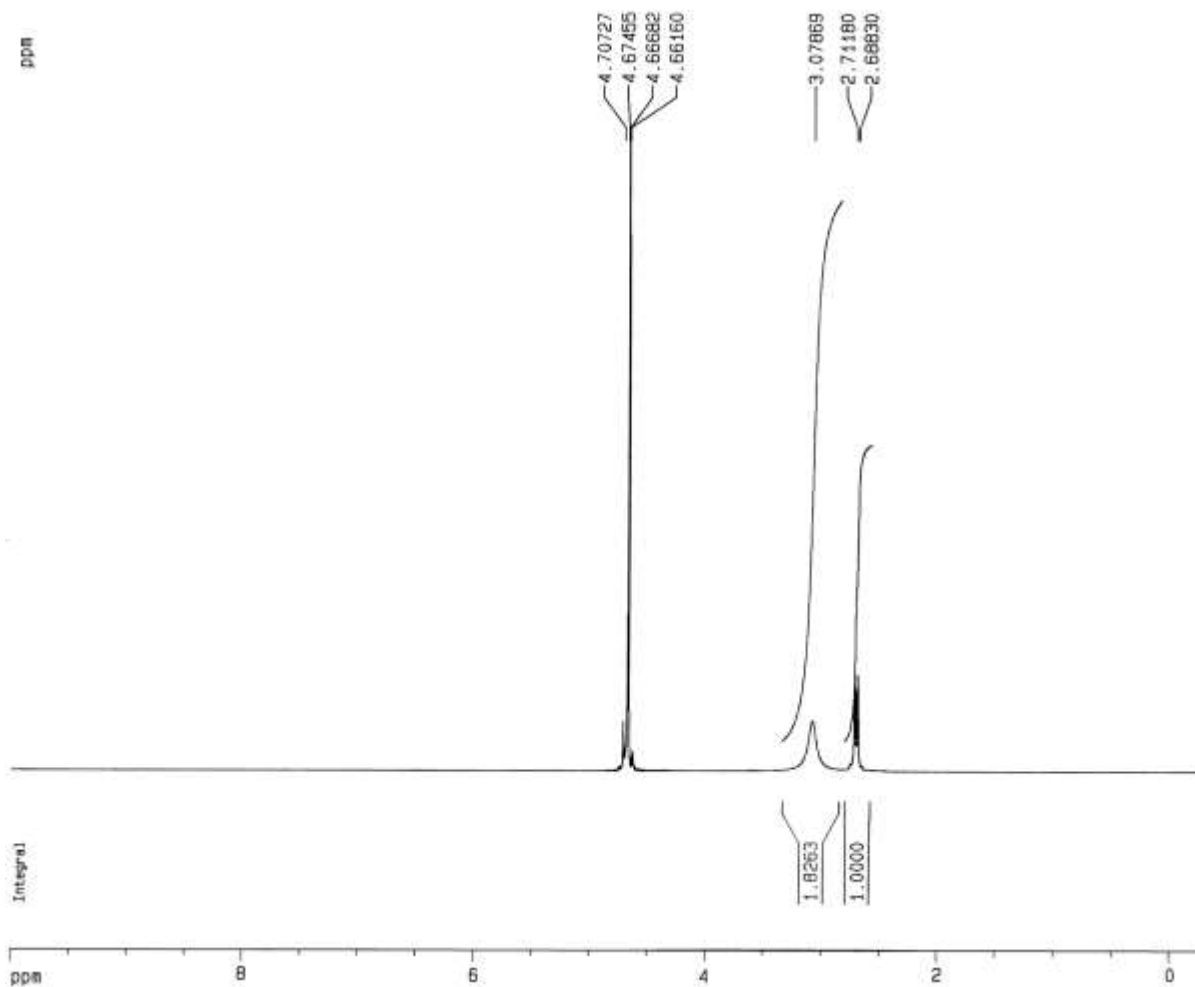
ترکیب	مساحت سطح ($m^2.g^{-1}$)	متوسط قطر حفرات (nm)	حجم کل حفرات ($cm^3.g^{-1}$)
STA-12(Fe)	50/42	9/52	0/12



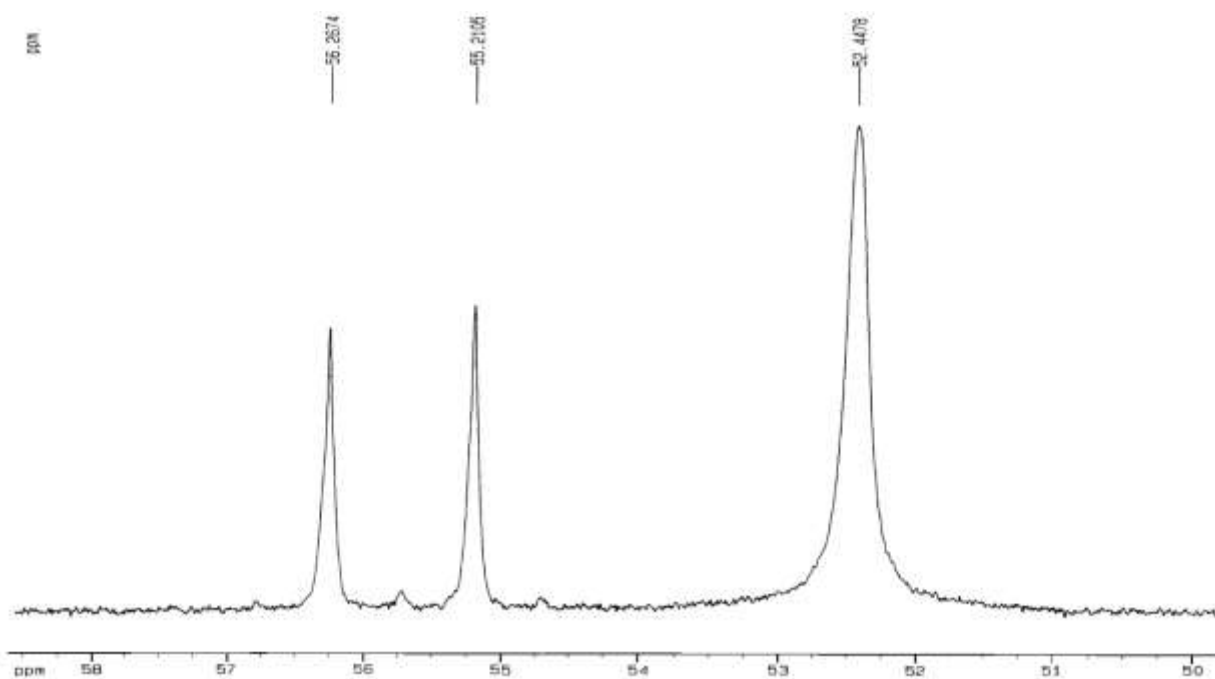
شکل S2- طیف مادون قرمز لیگاند H₄L.

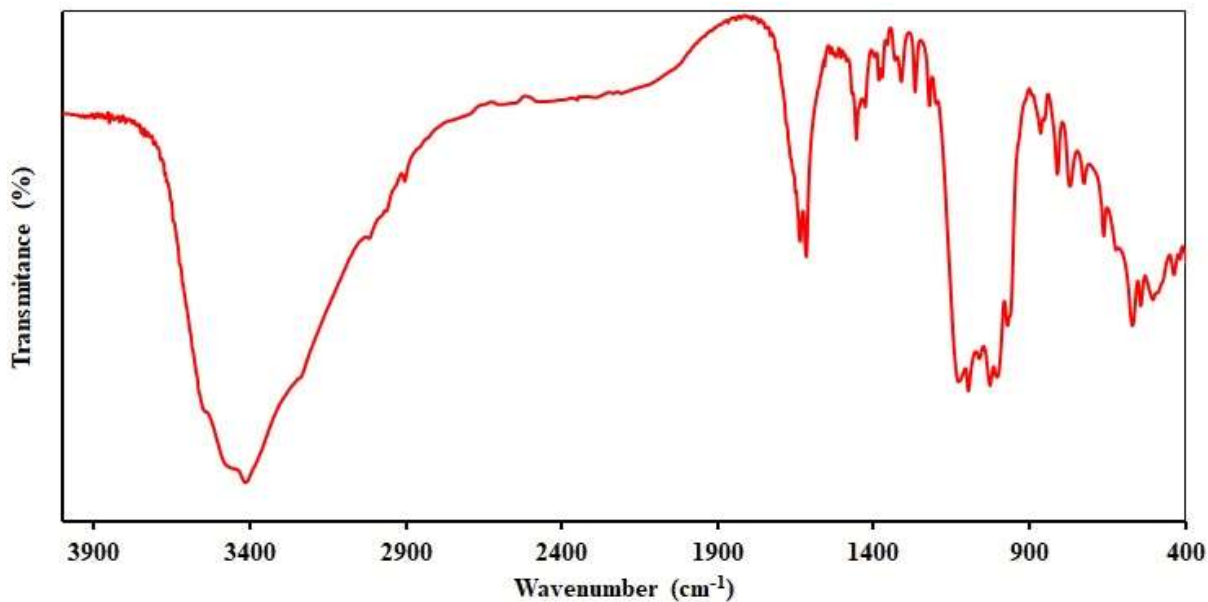


شکل S3 - طیف NMR $^3\text{P}\{\text{H}\}$ لیگاند H_4L .

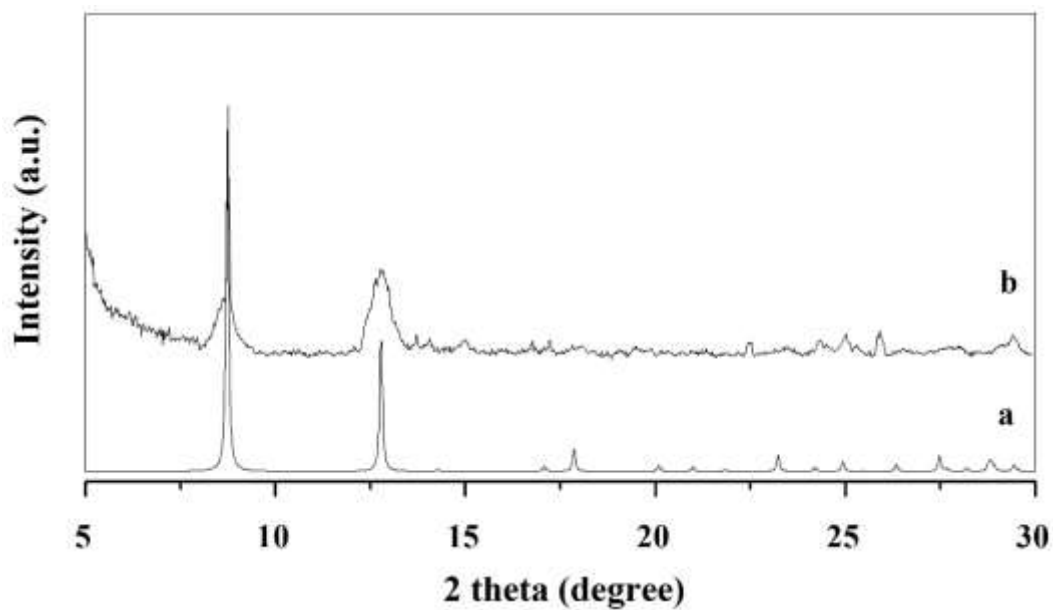


شکل S4 - طیف NMR ^1H لیگاند H_4L .

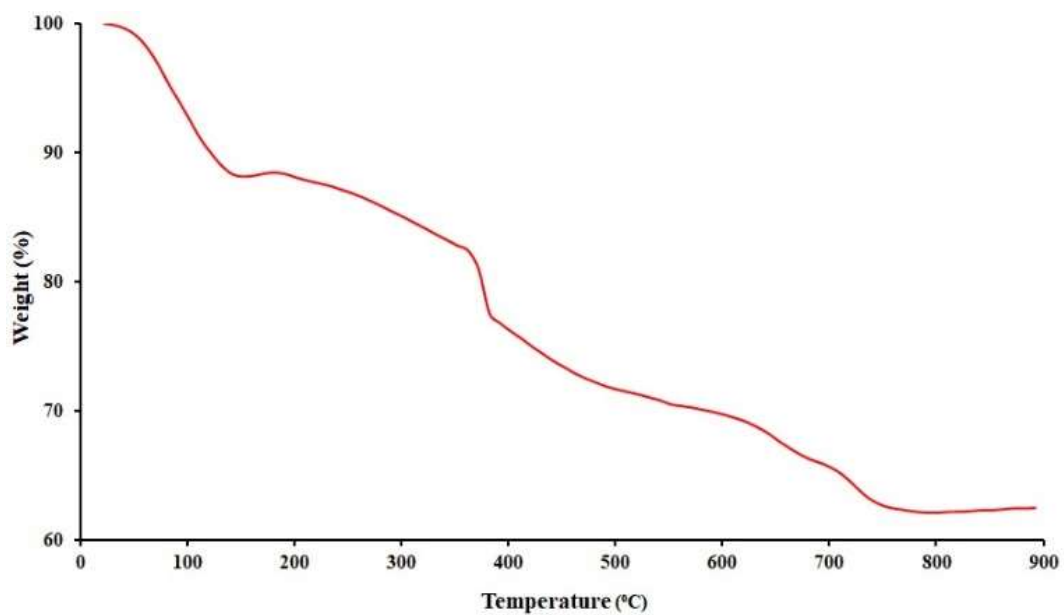


شکل S5- طیف ^{13}C NMR لیگاند H_4L .

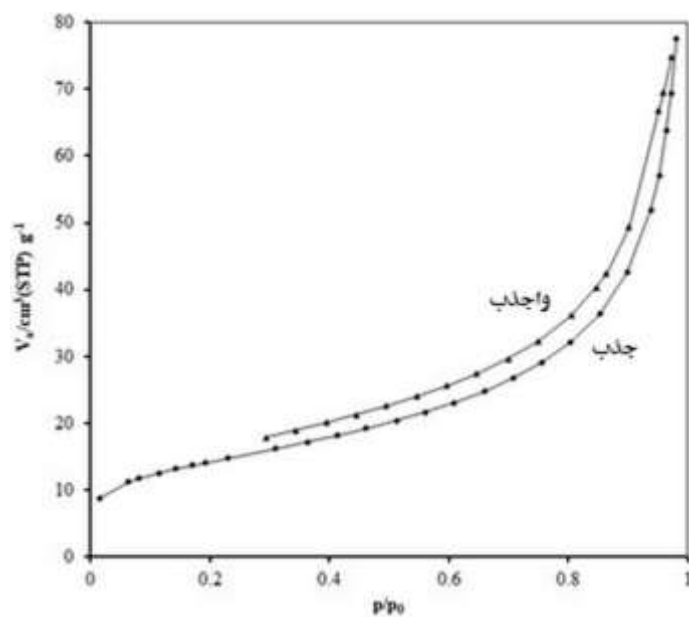
شکل S6- طیف های FT-IR چارچوب فلز-آلی سنتز شده.



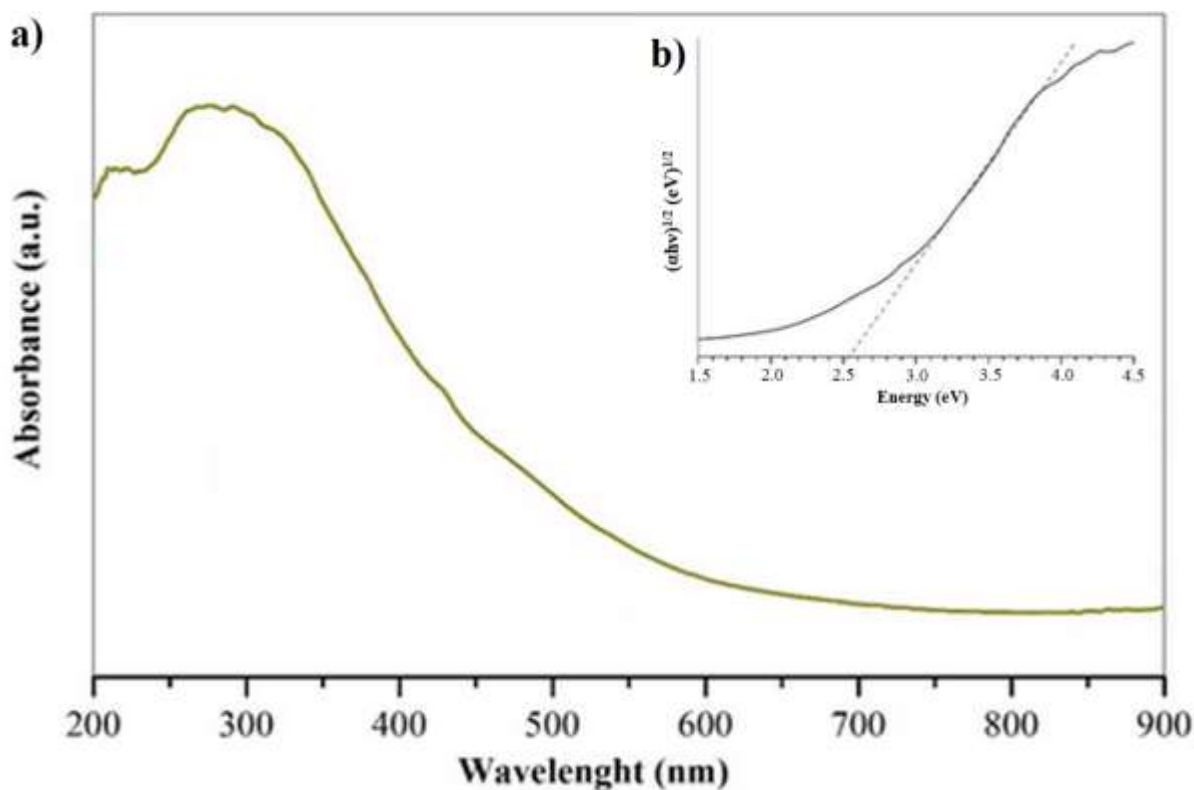
شکل S7- الگوی پراش اشعه X مربوط به STA-12(Fe) شبیه سازی شده از مرجع [۱۷] (a) و کاتالیست سنتز شده (b).



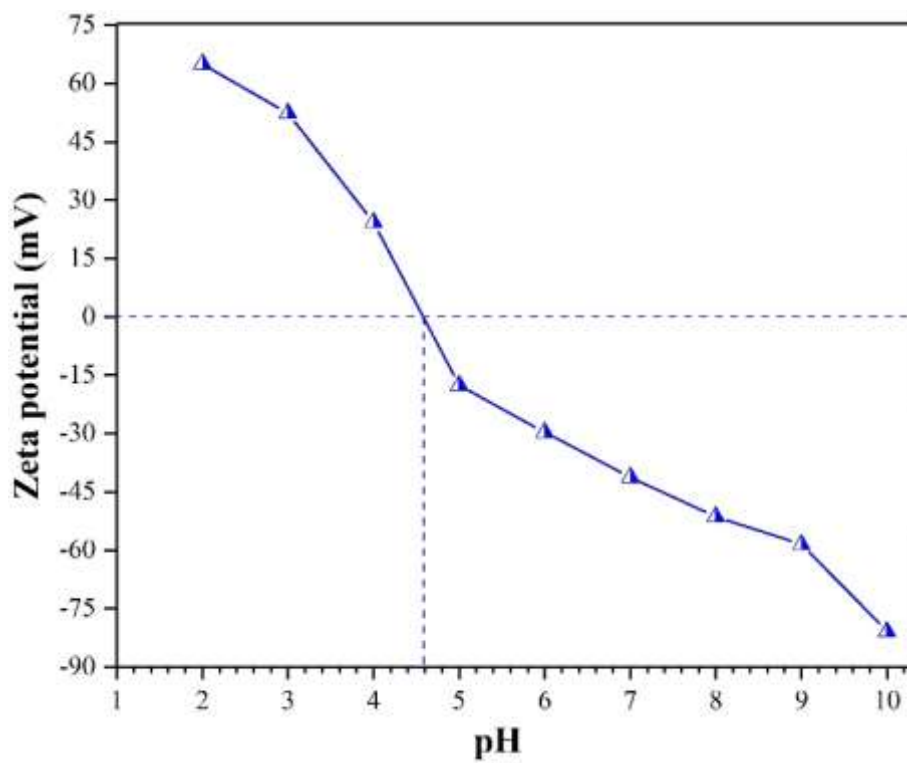
شکل S8- نمودار آنالیز جرم سنجی حرارتی برای چارچوب فلز-آلی سنتز شده.



شکل S9- ایزوترم جذب-واجذب N₂ در دمای ۷۷K برای چارچوب فلز-آلی سنتز شده.



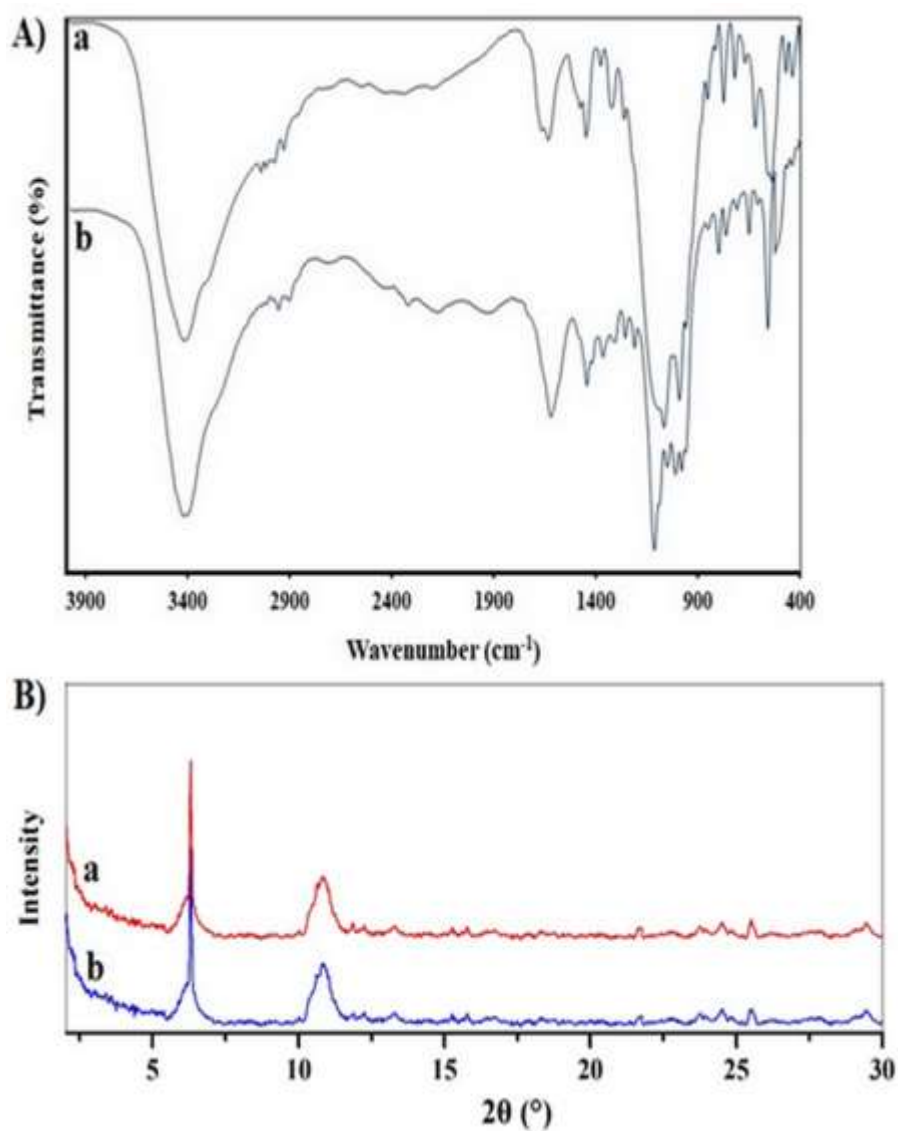
شکل S10- طیف مرئی-فرابنفش انعکاسی (a) و نمودار Tauc (b) برای چارچوب فلز-آلی سنتز شده.



شکل S11- نمودار تغییرات پتانسیل زتا برای کاتالیست سنتز شده در pHهای مختلف.



شکل S12- قابلیت بازیابی STA-12(Fe) در حذف فوتوکاتالیستی بیس فنول آ.



شکل S13- طیف مادون قرمز (A) و پراش پرتو ایکس (B) برای کاتالیست (a) قبل از واکنش و (b) بعد از ۴ بار استفاده.