

تهیه و بررسی ساختار کمپلکس کبالت (II) با لیگاند باز شیف کپسوله شده در زئولیت ZMS-5

فاطمه حسنی^۱، معصومه طباطبایی^{۱*}، محبوبه شریف^۲، محبوبه محمودی^۳

۱- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران

۲- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قم، قم، ایران

۳- گروه مهندسی پزشکی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۵/۱، نسخه نهایی: ۱۴۰۳/۷/۴)

چکیده: در این پژوهش، زئولیت ZMS-5 به روش گرمایی سنتز و یون Na^+ با Co^{2+} جانشین شد. لیگاند باز شیف (L) $[\text{E}']$ و $[\text{E}]$ (۶ و ۶') بنزالدید با اتیلن دی‌آمین تهیه و از روش لیگاند انعطاف‌پذیر کمپلکس در حفره‌های زئولیت ZMS-5 کپسوله شد. تأیید حضور کمپلکس Co-L درون حفره‌های زئولیت ZMS-5 و شناسایی این ترکیب با طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) و پراش پرتو X پودری (PXRD) انجام شد. اندازه و ریختار ذرات نیز با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: زئولیت ZMS-5؛ زئولیت کپسوله شده؛ روش لیگاند انعطاف‌پذیر.

مقدمه

زئولیت می‌تواند به‌طور تجربی $\text{M}_2/\text{nO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ySiO}_2 \cdot \text{wH}_2\text{O}$ باشد. در این فرمول، y بین ۲ تا ۲۰۰، n ظرفیت کاتیون و w نشان‌دهنده تعداد مول آب موجود در حفره‌های زئولیت است. این چارچوب دارای حفره‌هایی است که با مولکول‌های آب دربرگرفته شده‌اند و کاتیون‌های بیرونی قابل تعویض هستند. حفره‌ها به اندازه کافی بزرگ هستند که اجازه عبور به اجزای مهمان را بدهند. در فازهای آبدار، آب‌دایی اغلب در دماهای زیر ۴۰۰ درجه سانتیگراد رخ می‌دهد و برگشت‌پذیر است. زئولیت‌ها یکی از نگهدارنده‌های جامد برای کمپلکس‌ها هستند [۵، ۶] و یکی از روش‌های تهیه زئولیت کپسوله شده با کمپلکس، روش لیگاند انعطاف‌پذیر است [۷]. این روش بر این اصل استوار است که لیگاند‌های آزاد می‌توانند به راحتی به منافذ زئولیت وارد شوند، زیرا انعطاف‌پذیری آن‌ها برای عبور از حفره‌های زئولیت محدود است. هنگامی که لیگاند وارد قفس

زئولیت یک ترکیب معدنی است که از واحدهای SiO_4 و AlO_4 تشکیل شده است. زئولیت‌ها کاربردهای فراوانی دارند. در صنعت، این ترکیب‌ها به عنوان کاتالیزور در تصفیه آب به کار می‌روند. همچنین از ویژگی‌های غربال مولکولی زئولیت به طور گسترده‌ای در صنعت استفاده می‌شود. از زئولیت‌ها برای جداسازی هیدروکربن‌های زنجیره مستقیم از هیدروکربن‌های زنجیره‌ای منشعب، حسگرهای شیمیایی [۱] در کنترل فرآیند صنعتی، نظارت بر کیفیت هوا، کنترل پساب و جداسازی هوا [۲] و حذف فلزهای سنگین استفاده می‌شود. زئولیت‌ها همچنان کاربردهای متفاوت در حل مشکلات زیست محیطی، علمی، صنعتی و روزمره دارند [۳، ۴]. زئولیت‌ها آلومینو سیلیکات‌های بلوری از عناصر گروه‌های IA و IIA چون سدیم، پتاسیم، منیزیم و کلسیم هستند. فرمول عمومی یک

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۳۵۳۸۲۱۴۸۱۰، پست الکترونیکی: Ma.tabatabaee@iau.ac.ir

Copyright © 2025 The author(s). This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0



International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited

بنزالدهید در ۱۰ mL اتانول حل شد و سپس به آن ۵ mmol اتیلن دی آمین حل شده در ۱۰ mL اتانول اضافه گردید. به مخلوط واکنش دو قطره اسید کلریدریک افزوده شد و مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت تقطیر شد (شمای ۱).

تهیه ی زئولیت ZSM-5

۱۵ mL سود ۲ مولار به ۵ g سدیم سیلیکات در بالن مجهز به همزن مغناطیسی اضافه شد. ۵ گرم آلومینیوم سولفات ۱۸ آبه حل شده در ۲۰ mL آب مقطر به محلول بالا قطره قطره اضافه گردید و سپس ۶ mL تری اتیل آمین حل شده در ۶ mL آب مقطر به محلول بالا افزوده شد. محلول به دست آمده در دمای ۱۴۰ °C به مدت ۴۸ ساعت در شرایط گرمایی گرمادهی شد و سپس رسوب جدا و به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۰۰ °C در اتوکلاو خشک شد.

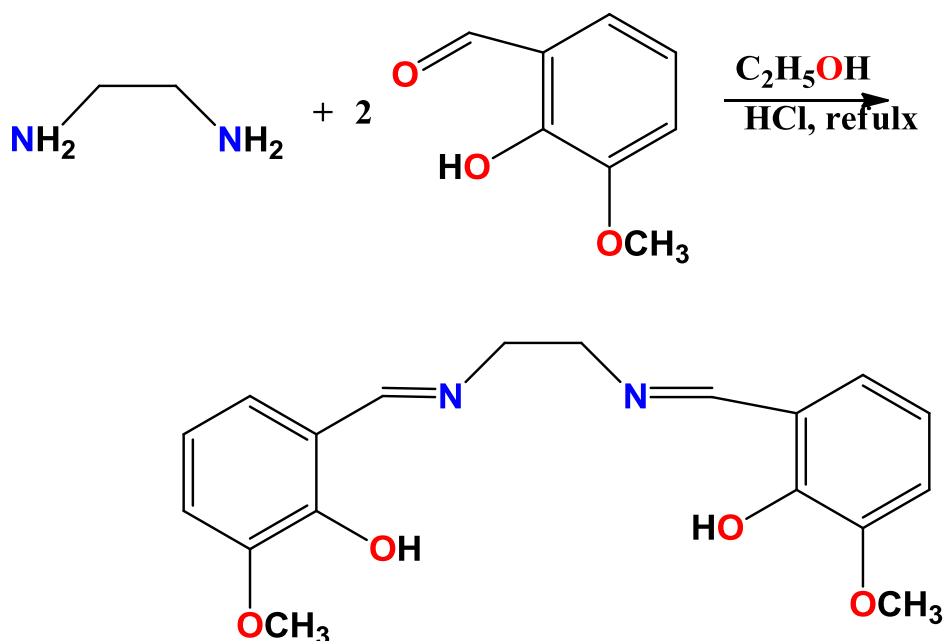
جانشینی یون‌های سدیم زئولیت ZSM-5 با یون کبالت

۵ g زئولیت به همراه ۳۰۰ mL آب یون‌زدایی شده و ۱۲ mmol کبالت (II) نیترات شش آبه به یک بالن منتقل و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ °C در حمام روغن تقطیر شد. سپس مخلوط واکنش صاف و رسوب چند بار با آب داغ یون زدایی شده شسته گردید و به مدت ۱۵ ساعت در کوره با دمای ۱۵۰ °C قرار داده شده و کامل خشک شد.

زئولیت می‌شود، این مزیت را دارد که می‌تواند به یون فلزی متصل شده و یک کمپلکس تشکیل دهد. کمپلکس تشکیل شده به دلیل اندازه بزرگتر از قطر منافذ زئولیت، بیش از حد بزرگ و سخت می‌شود و نمی‌تواند از قفس زئولیت فرار کند. در پژوهش‌های اخیر، دیده شده است که لیگاندهای باز شیف نقش بسیاری در شیمی کمپلکس‌های فلزهای واسط و کپسوله شدن کمپلکس‌ها در زئولیت دارند. آن‌ها اغلب از تراکم بین آمین‌ها و آلدئیدها تشکیل می‌شوند. ایمین ($R_1HC = N-R_2$) می‌تواند از طریق جفت الکترون‌های غیریپوندی اتم نیتروژن در اتصال به یون‌های فلزی شرکت کند. مزیت کمپلکس‌های فلزهای واسط- باز شیف کپسوله شده در زئولیت‌ها کاهش حلالیت آنهاست که می‌توانند در واکنش‌های اکسایش و سنتزهای آلی نقش خوبی را به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن ایفا نموده و پس از واکنش از فراورده‌های واکنش جدا شوند [۸-۱۳]. به تازگی تهیه کمپلکس‌های نیکل و کبالت با لیگاند ۲ و ۶- پیریدین دی-کربوکسیلیک اسید کپسوله شده در زئولیت X و استفاده از آن-ها به عنوان کاتالیزور در واکنش اکسایش آتانول و همچنین کمپلکس مس (II) از این لیگاند برای اکسایش کاتالیزوری آنلین توسط گروه ما گزارش شد [۱۴، ۱۵].

بخش تجربی

تهیه لیگاند ۱۰ mmol ترکیب ۲- هیدروکسی ۳- متوکسی



شمای ۱ چگونگی تهیه لیگاند ۶ و ۶'- (۱E و ۱E')- (اتان-۱ و ۲- دیل بیس (آزانیلیدین)) بیس (متانیلیدین) بیس (۲- متوکسی فنول) (L).

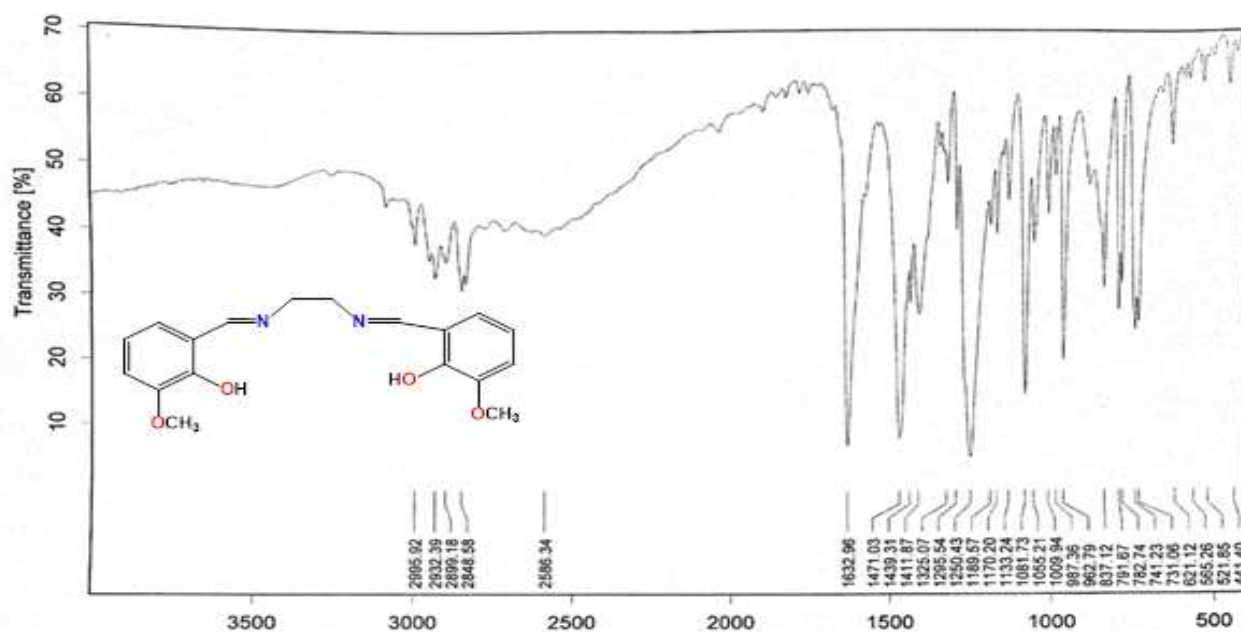
نتایج و بحث

طیف‌سنجی FT-IR

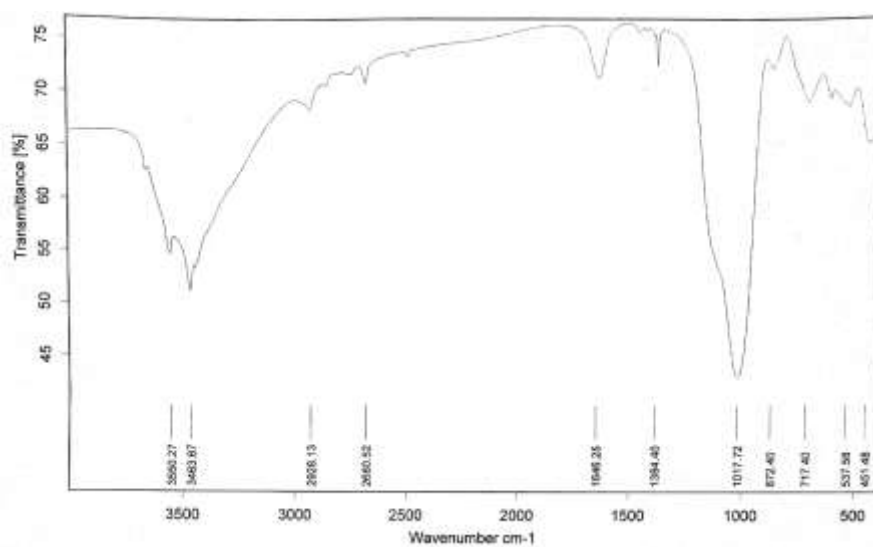
طیف‌های IR لیگاند L، زئولیت ZMS-5، زئولیت جانشین یون شده با کبالت و همچنین کمپلکس شده با لیگاند L در شکل‌های ۱ تا ۴ نشان داده شده‌اند. نوار جذبی در 3442 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش‌های کششی O-H مولکول‌های آب جذب‌شده به زئولیت است که می‌تواند مربوط به سیلیکات آلومینیوم هیدراته باشد. نوارهای ظاهر شده در 1625 و 1392 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی مولکول‌های آب است. نوار ظاهر شده در گستره $980-1320\text{ cm}^{-1}$ نمایانگر وجود شکل‌های چاروجهی گروه‌های SiO_4 و AlO_4 است [۱۶]. نوارهای جذبی در لیگاند و کمپلکس با نوارهای گزارش شده در کمپلکس‌های باز-شیف همخوانی دارند. حضور کمپلکس کبالت در حفره زئولیت با مقایسه طیف‌های FT-IR زئولیت کپسوله شده با کمپلکس و زئولیت و زئولیت تعویض یون شده تایید می‌شود [۱۰، ۱۱].

تشکیل کمپلکس کبالت در حفره‌های زئولیت ZSM-5 با لیگاند L

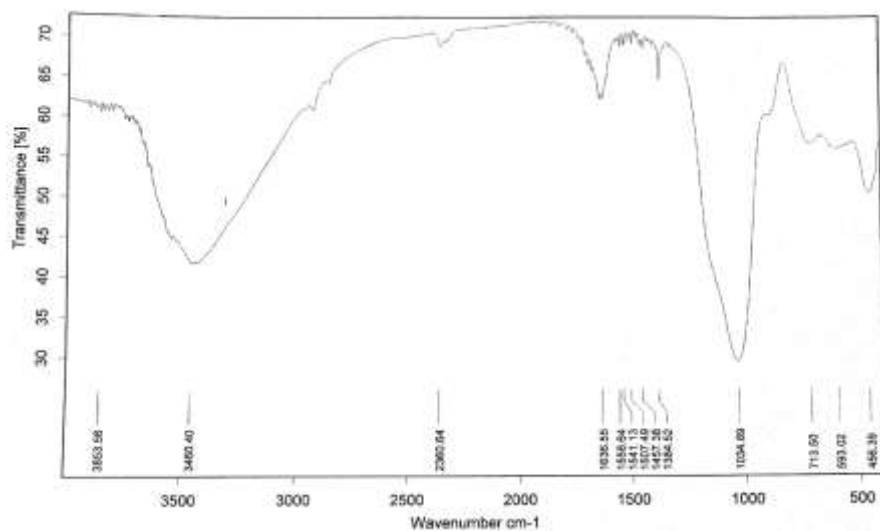
مقدار ۲ g گرم از رسوب خشک به دست آمده از مرحله پیش دوباره به یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شد و در حمام روغن قرار گرفت. ۳۶ mmol از لیگاند L و ۲۰۰ mL اتانول به رسوب اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 90°C تقطیر شد. سپس مخلوط واکنش صاف گردید و در کوره با دمای 150°C قرار گرفت تا کامل خشک شود. به منظور حذف لیگاند L واکنش نداده، رسوب به مدت ۶ ساعت به ترتیب با اتانول و استونیتریل سوکسله شد. مخلوط به دست آمده پس از خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت درون ۱۰۰ mL محلول ۰/۰۱ مولار سدیم کلرید قرار گرفت تا یون‌های فلزی همتافته نشده از حفره‌های زئولیت خارج شود. پس از صاف کردن مخلوط واکنش، رسوب با آب یون‌زدایی شده بارها شستشو داده شد. فراورده پایانی در دمای 120°C خشک گردید و به منظور شناسایی آن از طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) و پراش پرتو X استفاده شد.



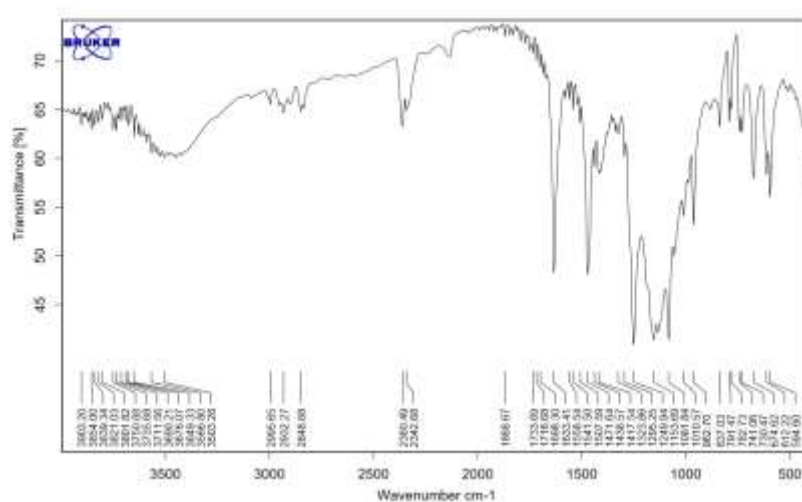
شکل ۱ طیف FTIR لیگاند L



شكل ۲ طيف FTIR زنوليت ZSM-5.



شكل ۳ طيف FTIR تركيب ZSM-5-Co.



شكل ۴ طيف FTIR كمپلكس تهيه شده از واكنش ليگانده L با يون فلزى كبات در حفره‌هاى زنوليت ZSM-5.

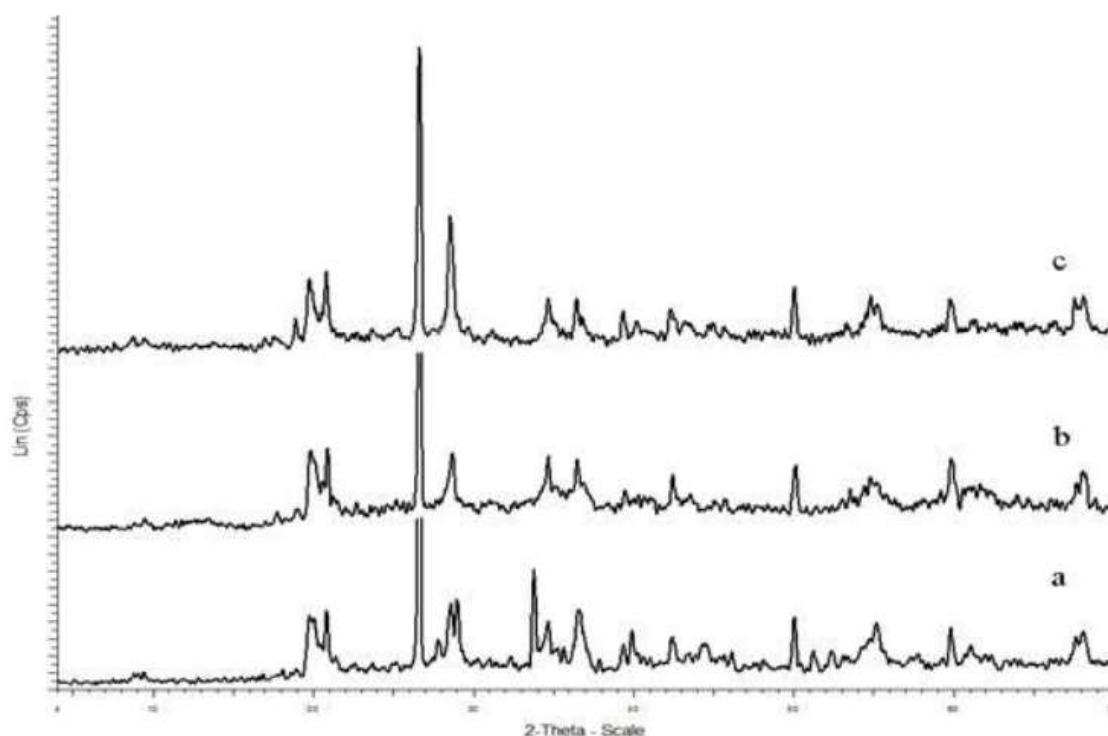
پراش پرتو X

الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) زئولیت ZMS-5 و کمپلکس کبات (II) در گستره زاویه‌ای 2θ بین صفر تا 70° در شکل ۵ آورده شده است. قله‌های در $2\theta = 20^\circ - 27^\circ$ مشخصه زئولیت ZMS-5 هستند [۱۷]. قله اصلی زئولیت ZMS-5 تعویض یونی شده و کمپلکس کبات در $2\theta = 26/61^\circ$ دیده می‌شود. قله‌های اصلی در الگوی پراش پرتو X زئولیت و مراحل مختلف تشکیل کمپلکس در زئولیت مشابه است. جزئیات تغییرات جزئی در شدت قله‌ها، تفاوت اساسی در آن‌ها دیده نمی‌شود که نشان می‌دهد که ساختار زئولیت پس از انجام واکنش و تشکیل کمپلکس در حفره‌ها تغییری نکرده است.

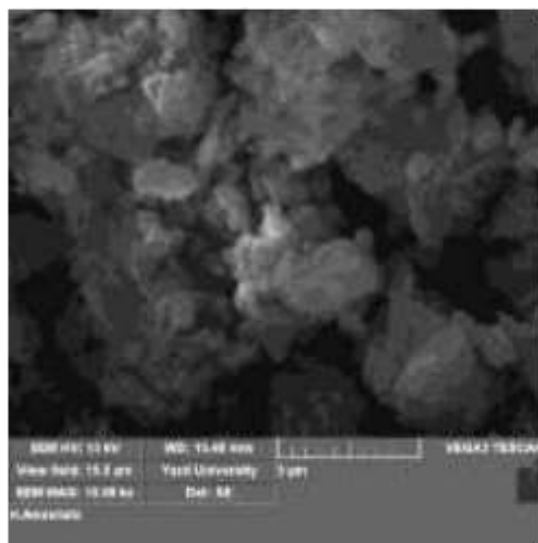
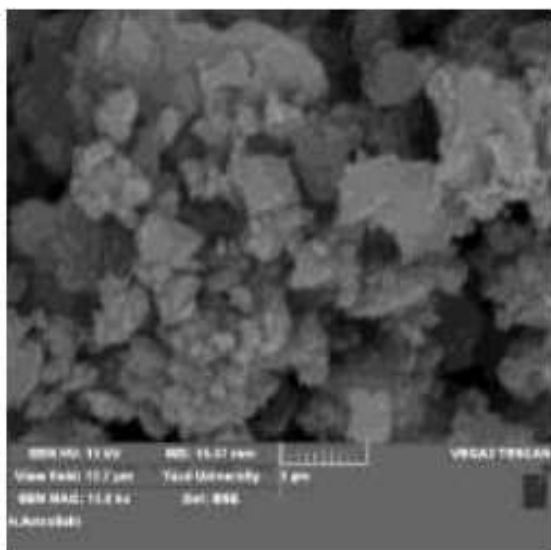
تصویر میکروسکوپ الکترونی

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) زئولیت-Na-ZMS-5، Co-L-ZMS-5 و Co-L-ZMS-5 پس از همه واکنش‌های انجام‌یافته در شکل ۶ آورده شده است. SEM زئولیت ZMS-5Z کپسوله

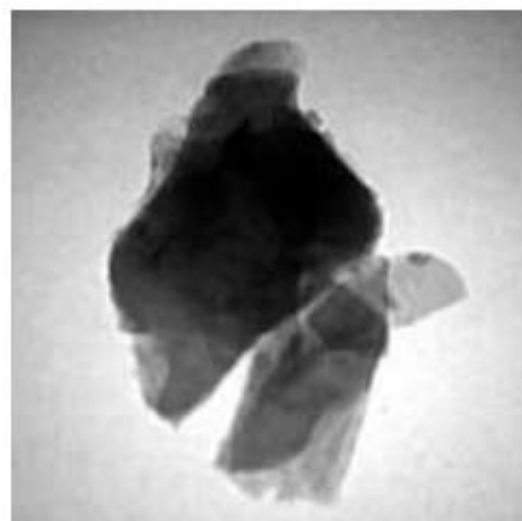
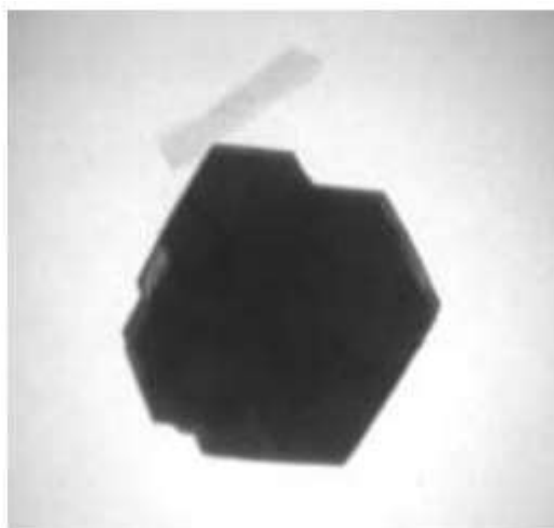
شده با کمپلکس کبات حضور بلورهای زئولیت بدون هیچ کمپلکس یا یون فلزی اضافه بر سطوح خارجی را نشان می‌دهد. تفاوت مهم در تصویر SEM زئولیت ZMS-5 با کمپلکس کبات کپسوله شده با زئولیت تاییدی برای کپسوله شدن کبات است. تصاویر TEM مربوط به Co-L-Z، Na-ZMS-5 در شکل ۷ نشان داده شده است. دیده می‌شود که کمپلکس-های کپسوله شده Co-L-Z دارای طبیعت مات و شکل منظم هستند، اما تغییر جزئی در لبه‌های سطحی وجود دارد. افزون بر این، تراکم قابل چشمپوشی در مقایسه با زئولیت اولیه دیده می‌شود. ریخت‌شناسی Co-L-Z طبیعت بلوری، حتی پس از کپسوله شدن کمپلکس در حفره‌های زئولیت را نشان می‌دهد. زمینه روشن تصاویر Na-ZMS-5 و Co-L-Z نشانگر نبود مقادیر ناچیز کمپلکس‌های کبات روی سطوح است. این تصاویر نشان‌دهنده اندازه نانومتری برای زئولیت ZMS-5 حتی پس از تشکیل کمپلکس در حفره‌های آن است.



شکل ۵ طیف XRD (الف) زئولیت NaZ، (ب) Co-NaZ و (پ) Co(II)-L-NaZ.



شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) NaZ ، و (ب) Co(II)-L-NaZ.



شکل ۷ تصویر TEM (الف) NaZ ، و (ب) Co(II)-L-NaZ.

برداشت

زئولیت ZMS-5 دارای حفره‌هایی است که با جانشینی یون سدیم با فلزهای واسط و افزودن لیگاندهای مناسب می‌توان کمپلکس‌هایی از فلزهای با لیگاند را درون حفره‌های زئولیت جا داد. کپسوله شدن کمپلکس درون زئولیت می‌تواند باعث بهبود ویژگی کاتالیزوری زئولیت شده و همچنین کمپلکس به یک کاتالیزور ناهمگن تبدیل شود. در این پژوهش، زئولیت ZMS-

5، زولیت با یون کبالت (II) جانشین شده، با لیگاند باز شیف و کمپلکس کپسوله شده در زئولیت ZMS-5 تهیه شد که نتایج نشان داد که کپسوله شدن کمپلکس در زئولیت تغییر محسوسی در ساختار بلوری زئولیت ایجاد نمی‌کند.

قدردانی

نویسندگان مراتب قدردانی خود از دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد را اعلام می‌دارند.

مراجع

- and reusable catalysts for epoxidation of unfunctionalized olefins", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 322 (2010) 55-62.
- [10] Wang X., Wu G., Li J., Zhao N., Wei W., Sun Y., "Selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by Cr (salen) complexes immobilized on MCM-41", *J. Mol. Catal A: Chem.*, 276 (2007) 86-94.
- [11] Kundu B. K., Chhabra V., Malviya N., Ganguly R., Mishra G. S., Mukhopadhyay S., "Zeolite encapsulated host-guest Cu(II) Schiff base complexes: Superior activity towards oxidation reactions over homogenous catalytic systems", *Microp. Mesopor. Mat*, 271 (2018) 100-117.
- [12] Kumaria S., Ray S., "Zeolite encapsulated Ni(ii) Schiff-base complexes: improved catalysis and site isolation", *New J. Chem*, 44 (2020) 14953-14963.
- [13] Reddy G. R., Balasubramaniana S., Chennakesavulu K., "Zeolite encapsulated Ni(II) and Cu(II) complexes with tetradentate N2O2 Schiff base ligand: catalytic activity towards oxidation of benzhydrol and degradation of rhodamine-B", *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 15598-15610.
- [14] Hassani F., Sharif M. A., Tabatabaee M., Mahmoodi M., "Zeolite-X Encapsulated Ni(Ii) and Co(Ii) Complexes with 2,6-Pyridine Dicarboxylic Acid as Catalysts for Oxidative Degradation of Atenolol in An Aqueous Solution", *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 37 (2023), 611-622.
- [15] Hassani F., Sharif M. A., Tabatabaee M., Mahmoodi M., "Encapsulation of a Cu(II) complex with 2,6-pyridine dicarboxylic acid in zeoliteX nanoporosity as an efficient heterogeneous catalyst for oxidation of aniline, Iran", *J. Catal*, 11(2021) 287-294.
- [1] Ribeiro L.E.B., Alcântara G.P.d., Andrade C.M.G., Fruett F., "Analysis of the planar electrode morphology applied to zeolite based chemical sensors", *J. Sens. Technol.*, 193 (2015) 80-85.
- [2] Kosinov N., Gascon J., Kapteijn F., Hensen E.J., "Recent developments in zeolite membranes for gas separation", *J. Membr. Sci.*, 499 (2016) 65-79.
- [3] Ates A., Reitzmann A., Hardacre C., Yalcin H., "Abatement of nitrous oxide over natural and iron modified natural zeolites", *J.App. Catal. A- Gen.*, 407 (2011) 67-75.
- [4] Zhu X., Liu S., Song Y., Xu L., "Catalytic cracking of C4 alkenes to propene and ethene: Influences of zeolites pore structures and Si/Al2 ratios", *J.Applied Catalysis A: General*, 288 (2005) 134-142.
- [5] Derouane E.G., "Zeolites as solid solvents", *J. Mol. Catal A: Chem.*, 134 (1998) 29-45.
- [6] Ichikawa M., "Ship-in-Bottle" Catalyst Technology", *J.Platinum Metals Review*, 44 (2000) 3-14.
- [7] Maurya M. R., Chandrakar A. K., Chand S., "Oxovanadium(IV) and copper(II) complexes of 1,2-diaminocyclohexane based ligand encapsulated in zeolite-Y for the catalytic oxidation of styrene, cyclohexene and cyclohexane", *J. Mol. Catal. A Chem*, 270 (2007) 225-235.
- [8] Kumari S., Maddipoti K., Das B., Ray S., "Palladium-Schiff Base Complexes Encapsulated in Zeolite-Y Host: Functionality Controlled by the Structure of a Guest Complex", *Inorg. Chem*, 58 (2019) 1527-1540.
- [9] Li Y., Fu X., Gong B., Zou X., Tu X., Chen J., "Synthesis of novel immobilized tridentate Schiff base dioxomolybdenum (VI) complexes as efficient

- [17] Cheng Y., Wang L.J., Li J.S., Yang Y.C., Sun X.Y., "Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template", Mater. Letters, 59, (2005) 3247-3430.
- [16] Huang Y., Jiang Z., Schwieger W., "Vibrational spectroscopic studies of layered silicates", Chem. Mater. 11 (1999) 1210-1217.