

مقایسه بین لیگاندهای نامتحرک شده روی سیلیکا و مشابه‌های آنها از پلی‌سیلوکسان

A Comparison between Silica - Immobilized Ligands and their Polysiloxane Counterparts

وحید محمدی*، گلدآفرین غیاث‌آرانی

قزوین، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، دانشکده علوم، گروه شیمی، کدپستی ۸۷۸۵-۸-۳۴۱۴۶

صندوق پستی ۲۸۸

دریافت: ۸۱/۱۱/۲۹، پذیرش: ۸۲/۶/۲۲

چکیده

از لیگاندهای نامتحرک شده به کمک پیوند زدن آنها به یک پایه نامحلول در استخراج فلزات و کروماتوگرافی و از کمپلکس‌های فلز واسطه این لیگاندها به عنوان کاتالیزور در انواع مختلف واکنشها استفاده می‌شود. سیلیکا به لحاظ پایداری گرمایی زیاد و بی‌اثر بودن از نظر شیمیایی به عنوان پایه ماتریس بکار گرفته می‌شود. در این پژوهش، لیگاندهای آمینی نامحلول به دو روش متفاوت تهیه شده‌اند. در روش اول ترکیب $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ روی سیلیکای فعال نامتحرک شده و در روش دوم ترکیب یاد شده در پلیمر سیلوکسان بوسیله هم‌آبکافت با تترااتوکسی سیلان قرار داده می‌شود. اندازه‌گیری میزان جذب پروتون و جذب یون مس (II) نشان می‌دهد که با روش دوم مواد محکمی بدست می‌آید که نسبت به مواد مشابه حاصل از روش اول از تعداد لیگاندهای قابل دسترس بیشتری برخوردارند.

واژه‌های کلیدی

پلی‌سیلوکسان،
لیگاندهای نامتحرک شده روی سیلیکا،
عوامل جفت‌کننده سیلانی،
جذب پروتون، جذب Cu(II)

مقدمه

استفاده از این لیگاندها در استخراج فلزات [۱] و کروماتوگرافی [۲] است. در ضمن، از کمپلکس‌های فلز واسطه این لیگاندها به عنوان کاتالیزور در انواع مختلف واکنشها استفاده شده است [۳]. در کاتالیز کردن واکنشهایی مثل هیدروژن‌دار کردن و هیدروفرمیل‌دار کردن گاهی شسته شدن

استفاده از لیگاندهای نامتحرک شده بوسیله پیوند زدن آنها به یک پایه نامحلول توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با توجه به پایداری گرمایی زیاد و بی‌اثر بودن از لحاظ شیمیایی، اغلب اوقات سیلیکا به عنوان پایه ماتریس انتخاب می‌شود. دو کاربرد عمده این ترکیبات

Key Words

polysiloxane,
silica-immobilized ligands,
silane coupling agents,
proton uptake, Cu(II) uptake

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: mohammadi-V@ikiu.ac.ir

جدول ۱- لیگاند آمینی نامتحرک شده و نسبت مولی کربن به نیتروژن (C/N) محصول (سیلیکای E).

مقدار C/N نظری	مقدار C/N بدست آمده از تجزیه عنصری	لیگاند نامتحرک شده روی سیلیکا
۳	۴	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

طول شب در دمای 320°C خشک شده و در آن خلاء روی فسفر پنتوکسید نگهداری شد. نمونه‌ها پیش از تعیین محتوای OH چند مرتبه با اتیل‌تر خشک شسته شدند. پس از آن با اضافه کردن واکنشگر گرینبارد متیل منیزیم پدید، شستشوی نهایی کنترل شد تا کاملاً خشک شود.

محتوای OH سیلیکا

نمونه‌هایی از سیلیکای فعال شده به روش بالا (وزن تقریبی ۰/۲g) با مقدار اضافی از متیل منیزیم پدید در اثر خشک و اکسید داد تا زمانی که تشکیل متان متوقف و مخلوط بمدت ۱۵ min رفلاکس شد. پس از جدا کردن ترکیب جامد، آن را با اثر خشک شستشو داده تا عاری از واکنشگر گرینبارد باشد. سپس، نمونه در دمای 60°C خشک و توزین شد و ۲۵ mL کلریدریک اسید یک درصد به آن اضافه و مخلوط تا رسیدن به حجمی اندک تبخیر شد. ماده جامد حاصل صاف گردید و با کلریدریک اسید داغ شسته شد تا منیزیم متصل شده به آن استخراج شود. مجموعه محلول صاف و شسته شده با EDTA در شرایط استاندارد مورد سنجش قرار گرفت [۱۰].

بدین ترتیب محتوای OH برای سیلیکای ۱۰۰ (با اندازه ذرات ۲۳۰ تا ۱۰۰۰ مش) $5/2 \text{ mmol/g}$ معین گردید.

روش اول - سنتز لیگاند آمینی نامتحرک شده روی سیلیکا (سیلیکای E)

سیلیکای فعال شده (۱۰g) با ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (۴/۶ g، ۲۵ mmol) در تولوئن خشک (۶۵ mL) بمدت ۴ h رفلاکس شد. ماده جامد روی کاغذ صافی جدا شد و با تولوئن و سپس با اتانول شسته شد و در دمای 100°C خشک گردید. در تجزیه عنصری نمونه‌ای از این

جدول ۲- نتایج تجزیه عنصری پلی‌سیلوکسان A.

گروه عامل	C (%)	H (%)	N (%)	C/N (الف)	(ب) (mmol N/g)
$(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	۱۱/۳۹	۳/۷۰	۴/۳۲	۳/۰۷ (۳)	۳/۳۲ (۳/۰۸)

(الف) نسبت مولی است و عدد داخل پرانتز مقدار نظری است. (ب) نتایج بدست آمده از جذب H^+ است. عدد داخل پرانتز از مقدار تجزیه عنصری و با توجه به فرمول $(\%N \times 10)/4$ محاسبه شده است.

فلز فعال به داخل محلول یک مشکل است [۴،۵] و یک علت آن جدا شدن لیگاند از سطح سیلیکاست [۴]. برای جلوگیری از این مشکل که استفاده مؤثر از کاتالیزور را محدود می‌کند، تعدادی لیگاند بوسیله تراکم آبکافتی (هیدرولیتیک) آلکوکسی سیلانهای عامل دار شده مناسب تهیه شدند که در آن گروه لیگاند یک جزء از پلی‌سیلوکسانهای نامحلول حاصل را تشکیل می‌دهد. مشابه این ترکیبات برای نامتحرک کردن مواد زیستی [۶] و در کروماتوگرافی [۷] استفاده شده است.

بریسدون تهیه مواد مشابهی را گزارش کرد که وزن مولکولی کمی داشتند و محلول بودند [۸]. سیلوکسانهای عامل دار شده آمینی در صنایع نساجی، برای جلوگیری از آب رفتن پارچه‌های پشمی و زرد شدن پارچه‌های سفیدی که در معرض نور قرار می‌گیرند کاربرد دارند. همچنین، از این مواد در صنایع بهداشتی و آرایشی (در فرمولبندی شامپوها، حالت دهنده‌های مو و افشانه‌ها) و بهبود خواص پلاستیکها (در تغییر خواص سطحی یورتانها، اپوکسیها و آکریلاتها) استفاده می‌شود [۹].

تجربی

مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان با چگالی $1/27 \text{ g/cm}^3$ و خلوص ۹۸ درصد، سیلیکاژل ۱۰۰، تترائتوکسی سیلان با چگالی $0/937 \text{ g/cm}^3$ ، متیل پدید با خلوص ۹۹ درصد، نوار منیزیم، دی اتیل اتر، تولوئن، EDTA، مس (II) کلرید دواپه، فسفرپنتوکسید و نقره نترات که همگی محصول شرکت مرک اند.

دستگاهها

در این پژوهش دستگاههای زیر بکار گرفته شد:

طیف سنج FTIR مدل MB-۱۰۰ از شرکت Bomem، طیف سنج جذب اتمی GBC مدل ۹۰۲/۹۰۳، تجزیه عنصری Hanan Heraeus مدل pH، D-۶۴۵۰ متر Kent مدل EIL-۷۰۲۰، همزن مغناطیسی مجهز به صفحه گرم‌کن و مغناطیس دارای پوشش تفلون، پمپ خلاء مدل RS-۴ از شرکت Refco و ترازوی تجزیه ای AND با دقت $1 \times 10^{-4} \text{ g}$.

روشها

فاسازی سیلیکا

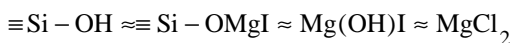
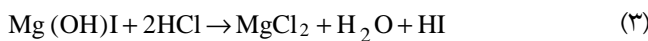
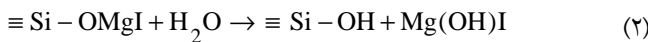
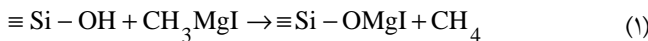
سیلیکاژل بوسیله رفلاکس در کلریدریک اسید غلیظ بمدت ۴ h فعال گردید و با آب مقطر شسته شد تا عاری از یون کلرید شود. سپس، در

تفاوت این دو مقدار میزان جذب یون مس برای لیگاند بدست آمد. حداکثر جذب مس (II) برای سیلوکسان A بعد از ۱۵ h تماس با محلول مس کلرید (II) دوآبه حاصل شد. در حالی که حداکثر جذب مس (II) برای سیلیکای E بعد از ۱۵ min تماس با محلول یاد شده بدست آمد.

نتایج و بحث

روش اول - لیگاند نامتحرک شده روی سیلیکا (سیلیکای E)

سیلیکاژل در اثر واکنش با کلریدریک اسید غلیظ فعال شد. محتوای هیدروکسیل سیلیکا بعد از خشک کردن آن در 320°C از واکنش با یک واکنشگر گریناردر معین گردید (واکنشهای ۱ تا ۳).



(تیتراسیون با EDTA)

سیلیکای فعال شده با روش بالا (با محتوای $5/2 \text{ mmol}$ گروه‌های OH روی 1 g سیلیکا) با ۳ - آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان واکنش داد (سیلیکای E).

همان‌طور که در واکنش ۴ مشاهده می‌شود، تعیین ساختار دقیق سیلیکای E با مشکل روبرو است چون وجود چند ساختار احتمال می‌رود [۱۱].

ساختار I از دو ساختار II و III پایدارتر است، چون تعداد پیوندهای Si-O-Si آن بیشتر است. بنابراین، ساختار III از دو ساختار دیگر ناپایدارتر شده و احتمال جدا شدن لیگاند آمینی از سطح سیلیکا برای آن بیشتر است.

تجزیه عنصری سیلیکای E (سنتز سیلیکای E و جدول ۱) نشان می‌دهد که نسبت مولی C/N بیشتر از مقدار مورد انتظار (C/N نظری) برای از بین رفتن کامل گروه‌های متوکسی است. در نتیجه، ممکن است به جای ساختار I ساختارهای دیگر مانند II یا مخلوط ساختارهای I و III برای سیلیکای E وجود داشته باشد. به علاوه، این احتمال وجود دارد که برخی گروه‌های OH روی سطح سیلیکا با الکل آزاد شده از واکنش ۴ ترکیب شده و گروه‌های متوکسی را روی سطح سیلیکا بوجود

جدول ۳ - مقایسه مقدار جذب پروتون برای لیگاندهای آمینی ساخته شده.

مقدار جذب پروتون (mmol/g)	نسبت تتراتوکسی سیلان به ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان
۳/۳۰	۱:۲ (پلی سیلوکسان A)
۲/۲۰	۱:۱ (پلی سیلوکسان B)
۱/۸۰	۲:۱ (پلی سیلوکسان C)
۷۰	سیلیکای E

لیگاند مقادیر ۳/۴۱ درصد کربن، ۱/۱۲ درصد هیدروژن و ۹۸ درصد نیتروژن بدست آمد (جدول ۱).

روش دوم - سنتز پلی سیلوکسان A

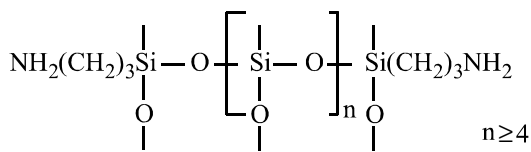
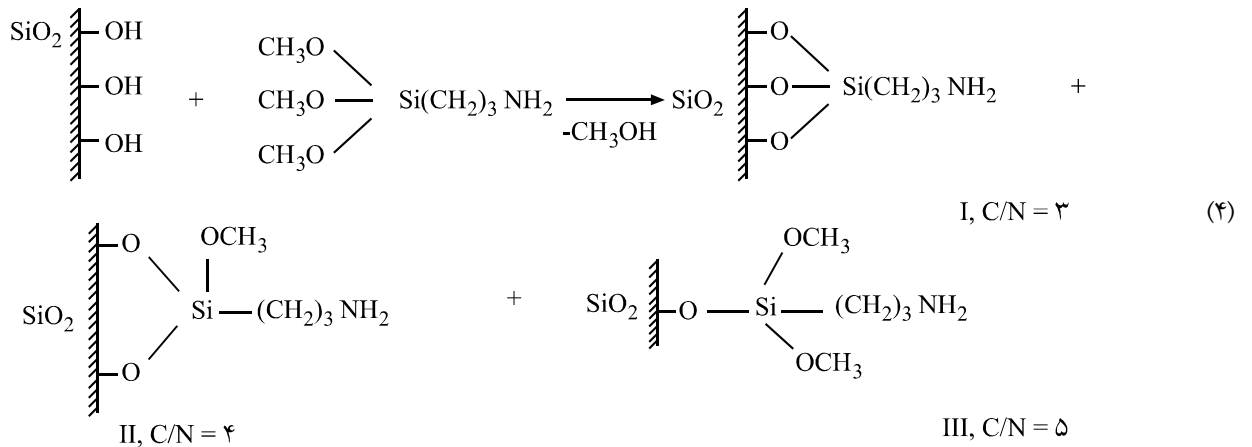
مخلوط تتراتوکسی سیلان (20 g ، 96 mmol) و آب مقطر ($4/75 \text{ g}$ ، 260 mmol) در حمام یخ چند دقیقه همزده شد و ۳ - آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان ($8/6 \text{ g}$ ، 48 mmol) به آن اضافه شد. بعد از چند دقیقه مخلوط حاصل به شکل ژل بی‌رنگی درآمد. نمونه خرد شده در دمای معمولی بمدت چند ساعت نگهداری شد. سپس، ترکیب در طول شب در دمای 100°C خشک گردید. پس از آن نمونه در هاون ساییده شده و با استفاده از الکهای با مش ۱۰۰ و ۲۳۰ دانه بندی گردید. در پایان ذرات چند مرتبه با آب مقطر زیاد شسته و در دمای 100°C خشک گردید. نتایج تجزیه عنصری پلی سیلوکسان A در جدول ۲ آمده است.

جذب پروتون (H^+)

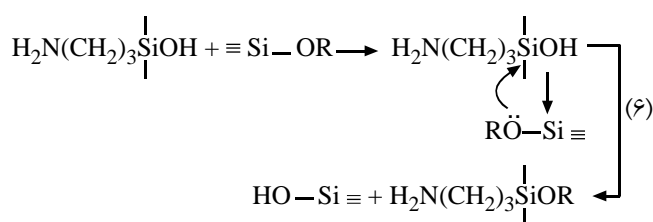
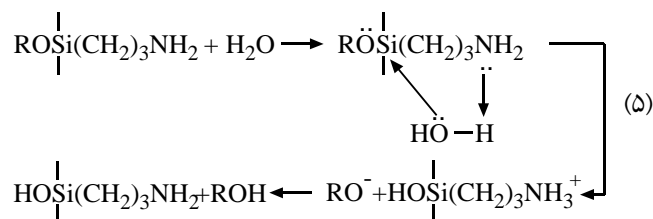
لیگاند جامد آمینی ($0/3 \text{ g}$ سیلیکای E یا پلی سیلوکسان A) با 25 mL محلول $0/1 \text{ M HCl}$ بمدت معین تکان داده شد. مخلوط صاف و ماده جامد با آب مقطر شسته شد. غلظت محلول HCl اولیه و نهایی از راه تیتراسیون با سود استاندارد شده با اکسالیک اسید معین گردید. از تفاوت این دو مقدار میزان جذب پروتون برای لیگاندها بدست آمد. نتایج در جدول ۳ ارائه شده است.

جذب فلز

لیگاند جامد آمینی ($0/3 \text{ g}$ سیلیکای E یا پلی سیلوکسان A) با محلول مس کلرید (II) دوآبه (25 mL ، $0/1 \text{ mmol}$) بمدت معین تکان داده شد. جامد آبی رنگ حاصل با صاف کردن محلول روی کاغذ صافی جدا و با آب مقطر شسته شد. مقدار یون مس (II) در محلول اولیه و همچنین مقدار یون مس باقیمانده در محلول صاف و محلول شستشو بوسیله دستگاه جذب اتمی (یا با تیتراسیون برگشتی با EDTA) معین گردید. از



برای پلی‌سیلوکسان A با آنچه انتظار می‌رود و در حد خطای آزمایش، یکسان است. اما مقادیر تجزیه‌عنصری کمتر از مقادیر محاسبه برای $n=4$ در ساختار ۱ است. مقادیر عناصر در سیلوکسان A با آنچه برای $n=6/5$ در ساختار ۱ بدست می‌آید مطابقت دارد. البته، این یک مقدار میانگین است و بیانگر آن است که هنگام فرایند تراکم، سیلان آمینی علاوه بر تشکیل پیوندهای عرضی در واکنش‌های لیگومرشدن نیز شرکت داشته است. لیگومرها هنگام شستشو با آب از بین می‌روند، در نتیجه افزایشی در نسبت گروه‌های SiO_4 پیکره حاصل می‌شود. البته، ساختار واقعی پلی‌سیلوکسان A بدون شک پیچیده‌تر از ساختار ۱ بوده و احتمالاً شامل یک پیکره سه بعدی منفذدار است. مراحل مکانیسم آبکافت و تراکم [۱۱] برای پلی‌سیلوکسان A از این قرار است:



آورند که در این صورت محتوای کربن ترکیب افزایش می‌یابد. در جدول ۴ حداکثر مقدار جذب مس (II) برای دو لیگاند مقایسه شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، حداکثر مقدار جذب مس (II) برای سیلیکای E یک سوم مقدار آن برای پلی‌سیلوکسان A است.

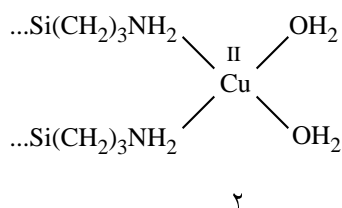
روش دوم - لیگاندهای پلی‌سیلوکسان

اگر ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان به تنهایی آبکافت شود، مخلوط حاصل دارای لیگومرهای محلول در آب است. تراکم و ایجاد پیوندهای عرضی می‌تواند با افزایش تتراتوکسی سیلان به مخلوط آبکافت شونده عملی شود. سه نسبت متفاوت از واکنشگرها بررسی شد و محصولات آنها با تعیین جذب پروتون به عنوان معیاری از نسبت گروه‌های آمینی در دسترس ارزیابی گردید (جدول ۳). نسبت مولی بهینه تتراتوکسی سیلان به لیگاند آمین برابر دو به یک است. در کمتر از این نسبت تشکیل لیگومرهای شامل آمین نسبتاً زیاد بوده و هنگام شستشو با آب از دست می‌روند. در نسبت بالاتر از دو به یک، مقدار کمی ماده طی شستن با آب از بین می‌رود، اما لزوماً نسبت آمین موجود کمتر است. پس ماده حاصل با نسبت دو به یک (پلی‌سیلوکسان A) برای بررسی بیشتر انتخاب گردید (ساختار ۱).

طبق استوکیومتری مخلوط واکنش، ساده‌ترین ساختار ممکن برای پلی‌سیلوکسان A به شکل نردبان دو بعدی است و نسبت مولی C/N

جدول ۴ - حداکثر مقدار جذب مس (II)

حداکثر مقدار جذب مس (II) (mmol/g)		لیگاند
جذب اتمی	تیتراسیون	
۷۵۰	۱/۶۰	پلی‌سیلوکسان A
۰/۵۰	۰/۶۰	سیلیکای E



پروتون سه برابر مقدار آن برای سیلیکای E است.

در واکنش لیگاندهای آمینی با محلول آبی مس (II) روند مشابهی دیده می‌شود. یعنی برای سیلیکای E حداکثر جذب مس (II) در pH=۵، بعد از ۱۵ min زمان تماس است، در حالی که برای پلی‌سیلوکسان A این امر بعد از حدود ۱۵ h انجام می‌شود. از استوکیومتری واکنش این گونه برداشت می‌شود که هر یون مس فقط به دو گروه آمین متصل است. پلی‌سیلوکسان A و سیلیکای E با جذب یون مس (II) از محلول، کمپلکسهای آبی کم‌رنگی بوجود آورده و احتمالاً به شکل مربع مسطح با فضای کوئوردیناسیونی CuX_2N_2 در می‌آید (ساختار ۲).

نتیجه‌گیری

از هر دو لیگاند آمینی (پلی‌سیلوکسان A و سیلیکای E) می‌توان برای استخراج یا جداسازی یون مس (II) از محلول استفاده کرد، اما پلی‌سیلوکسان A به دلایل زیر نسبت به سیلیکای E برتری دارد: حداکثر مقدار جذب پروتون و یون مس (II) برای پلی‌سیلوکسان A سه برابر مقدار آن برای سیلیکای E است، به دلیل اینکه گروه‌های عامل بیشتری روی پلی‌سیلوکسان A وجود دارد. درجه اتصال لیگاند آمین به سیلیکا معلوم نیست و احتمال جدا شدن لیگاند از سطح سیلیکا وجود دارد در حالی که این نقص برای پلی‌سیلوکسان A مشاهده نشد. این قبیل پلی‌سیلوکسانها نامحلول بوده و می‌توانند برای نامتحرک سازی کاتالیزورهای همگن در کروماتوگرافی و استخراج فلزات مورد استفاده قرار گیرند.

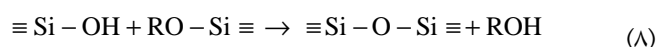
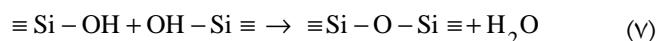
مراجع

- Kim J.S., Chan S. and Yi.J., Preparation of Modified Silica for Heavy Metal Removal, *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 118-121, 2000.
- Buszweski B., Hummel M. and Bayer E., Studies on Texture and Properties of Porous Glass and Silica Gel Used as Support for Chemically Bonded Amino Phase for High Performance Liquid Chromatography, *J. Chromat.*, **520**, 237-247, 1990.

جدول ۵ - مقدار جذب H^+ برای لیگاندهای آمینی در زمانهای تماس متفاوت.

مقدار جذب H^+ (mmol/g)							لیگاند	زمان تماس
۲۴ h	۱۵ h	۶ h	۲ h	۱ h	۱۵ min	۵ min		
۳/۳۰	۳/۲۰	۲/۶۰	۱/۶۰	۰/۷۰	ناچیز	ناچیز	پلی‌سیلوکسان A	
ناچیز	ناچیز	ناچیز	ناچیز	۰/۱۰	۱/۰	۰/۸۵	سیلیکای E	

سپس ۵، ۶، ۵، و ۶ ...



این قبیل لیگاندهای پلی‌سیلوکسان در استخراج فلزات، ناهمگن کردن کاتالیزورهای همگن [۱۲] و در کروماتوگرافی [۷] کاربرد دارند.

جذب پروتون و فلز

جذب پروتون پلی‌سیلوکسان A و سیلیکای E با همزدن لیگاند با مقدار اضافی از اسید رقیق (۰/۱ mol/L) در زمانهای متفاوت مقایسه گردید (جدول ۵).

برای سیلیکای E جذب پروتون تا زمان تماس ۱۵ min افزایش داشته و سپس کاهش یافته است، تا اینکه بعد از دو ساعت به حد ناچیزی رسیده و به همین ترتیب ادامه یافته است. علت این امر شسته شدن لیگاند آمین از سطح سیلیکاست که در زمان تماسهای بیش از ۱۵ min انجام گرفته است. برای پلی‌سیلوکسان A مقدار جذب پروتون بتدریج افزایش یافته و بعد از حدود ۱۵ h زمان تماس تقریباً ثابت گردیده است که علت آن نفوذ آهسته پروتون به داخل خلل و فرج لیگاند جامد (پلی‌سیلوکسان A) است. برای پلی‌سیلوکسان A حداکثر مقدار جذب

- Sorokin A. and Tuel A. Heterogeneous Oxidation of Aromatic Compounds Catalyzed by Metallophthalocyanine Functionalized Silica, *New J. Chem.*, **23**, 473-476, 1999.
- Capka M., *Homogeneous and Hetrogeneous Catalysis*, Yermakov Yu. (Ed.), Elsevier Scientific, Netherlands, 509-525, 1986.

5. Ungvary F., Application of Transition Metals in Hydroformylation Annual Survey Covering the Year 2000, *Coordination Chem. Rev.*, **218**, 1-41, 2001.
6. Cochrane F.C., Petach H.H. and Henderson W., Application of Tris(hydroxy methyl) Phosphine as a Coupling Agent for Alcohol Dehydrogenase Immobilization, *Enzyme Microb. Technol.*, **18**, 373-376, 1996.
7. Salesch T., *Synthesis and Characterization of Novel Functionalized Polysiloxanes and their Applications in Model and Catalytic Reactions and in Chromatography*, Tuebingen University, MSC Dissertation, 2002.
8. Brisdon B.J. and Watts A.M., Functionalized Liquid Poly-organoSiloxanes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2191-2195, 1985.
9. Brown S.S., Kendrick T.C., McVie J. and Thomas D.R., *Comprehensive Organometallic Chemistry Review (1982-1994)*, Marciniac B. (Ed.), Pergamon, Oxford, **2**, Chap. 4, 1995.
10. Harris D.C., *Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed., Freeman, New York, 1991.
11. Khatib I.S., *Insoluble Ligands and their Applications*, PhD Thesis, UMIST, 1985.
12. Mohammadi V., *Catalysis of Petrochemical Reactions by Polymeric Metal Complexes*, PhD Thesis, UMIST, 1988.