



IRANIAN SOCIETY of
CRYSTALLOGRAPHY
and MINERALOGY

No. 2, 1386/2007 Fall & Winter

IRANIAN JOURNAL of
CRYSTALLOGRAPHY
and MINERALOGY

Synthesis and characterization of VO (salen) complex in Zeolite X Pores

Masoumeh Khatamian, Roghayyeh Ghanbarpour

*Inorganic Chemistry Department, Faculty of Chemistry, University of
Tabriz, Tabriz*

Email: Mkhatamian@yahoo.com

(Received: 29/8/2006, received in revised form: 21/5/2007)

Abstract: In this research, ZeoliteX ($\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{85}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$), has been prepared from Zonouz Kaolin. Then VOX-Zeolite has been obtained by treatment of ZeoliteX with vanadyl sulfate solution. The Salen ligand has synthesized by condensation reaction of salicylaldehyde and ethylenediamine. The encapsulated complex, VO (salen), in zeolite pores was prepared by reaction of salen with VOX-Zeolite in ethanol at reflux temperature. The product was characterized by FT-IR, XRD and SEM (EDX) techniques.

Key words: Zeolite X, Vanadyl Schiff base complexes, Encapsulation, Ion exchange.



انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران

شماره ۲، پاییز و زمستان ۸۶، از صفحه ۳۴۵ تا ۳۵۶

مجله
بلورشناسی
و کانی شناسی
ایران

سنتز و شناسایی کمپلکس VO(salen) در منافذ زئولیت

معصومه خاتمیان اسکونی، رقیه قنبرپور

دانشگاه تبریز- دانشکده شیمی- گروه معدنی

پست الکترونیکی: Mkhatamian@yahoo.com

(دریافت مقاله ۱۳۸۵/۶/۷، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۶/۲/۳۱)

چکیده: زئولیت X مورد استفاده در این کار پژوهشی از کائولن زئوز تهیه شد که پس از مبادله یون در محلول سولفات وانادیل، زئولیت از نوع VOX به دست آمد. لیگاند Salen حاصل واکنش تراکمی سالیسیل آلدهید با اتیلن دی آمین، و کمپلکس کپسوله شده VO(salen) در منافذ زئولیت در اثر واکنش لیگاند salen با زئولیت VOX در اتانول، در یک فرایند بازروانی، به دست آمد. محصول به دست آمده به روشهای FT-IR، XRD، SEM(EDX) مورد شناسایی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: زئولیت X، تبادل یون، کپسوله کردن، کمپلکس های شیف-باز وانادیل.

مقدمه

زئولیت‌ها از نوع آلومینوسیلیکاتهای بلوری با حفره‌ها و کانالهایی با اندازه مشخص و ویژگیهای منحصر به فرد مانند مبادله یون، جذب سطحی، و فعالیت کاتالیزوری هستند که در کاربردهای صنعتی بسیار مناسبند [۱]. زئولیت NaX که فرمول عمومی اکسیدی آن $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ و یاخته یکه آن $(\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O})$ است از زئولیت‌های خانواده فوجاسیت بوده و در ساختار آن قفسهای سودالیت با واحدهای ثانویه (D₆R) منشوری با قاعده شش ضلعی به هم وصل می‌شوند. اندازه حفره و کانالهای آن نسبتاً بزرگ و در حدود ۰/۷۴ نانومتر است و به عنوان اندازه پایدار در تهیه کاتالیست‌ها از آن استفاده می‌شود [۲].

قابلیت مبادله یون زئولیت‌ها از خواص مهم آنها بشمار می‌آید و یکی از روشهای مبادله کاتیون فلزی در زئولیتها استفاده از محلول نمک مورد نظر است که کاتیونهای مطلوب جایگزین کاتیونهای سدیم زئولیت می‌شوند. بازهای شیف ترکیباتی هستند با گروه آزومتین و اغلب از تراکم یک آمین نوع اول با یک ترکیب کربونیل فعال (آلدهید یا کتون) تهیه می‌شوند [۳]. بازهای شیف کاربردهای فراوانی در سنتز مواد آلی دارند [۴] که مهمترین آنها عبارتند از تبدیل مواد آلی به آمین‌ها، دیمیرزاسیون رادیکالی، افزایش به گروه کربونیل و غیره. بازهای شیف و کمپلکسهای آنها با عناصر واسطه به صورت گسترده تهیه شده و به دلیل داشتن خواص کاتالیزوری مورد توجه شیمیدانها هستند [۵].

برای افزایش فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌ها، می‌توان آنها را در منافذ و حفره‌های ساختار پلیمرهای معدنی کپسوله کرد [۶]. در میان انواع ترکیبات با ساختار متخلخل و حفره‌دار، زئولیت‌ها منحصر به فردند، زیرا ساختار بلوری منظم با پایداری شیمیایی و گرمایی بالا دارند. ساختار مناسب زئولیت‌ها باعث شده است که محیط مناسبی برای به تله انداختن کمپلکس‌های فلزی فعال و کلاسترهای فلزی باشند که از این سیستم‌های اصلاح شده به عنوان کاتالیزور بهره برداری می‌شود [۷]. سه روش برای تهیه کمپلکس‌های فلزی کپسوله شده در منافذ و کانالهای زئولیت وجود دارد [۸ و ۹] که شامل روش لیگاند انعطاف‌پذیر، روش سنتز تمپلت، و روش سنتز همزمان کمپلکس و زئولیت می‌شوند. در این کار پژوهشی از روش لیگاند انعطاف پذیر استفاده شده است. در این روش نخست فلز مناسب به روش مبادله یون وارد ساختار زئولیت شده، و سپس لیگاند مناسب از نظر اندازه و انعطاف‌پذیری در ساختار زئولیت پخش می‌شود. لیگاند به کاررفته در این روش باید به قدر کافی انعطاف‌پذیر، پایدار و دارای تحرک باشد و در طول عمل جذب و اتصال به فلز مبادله شده در منافذ زئولیت تجزیه و تخریب

نشود. مقدار کمپلکسی که در منافذ ژئولیت تولید می‌شود متناسب با مقدار کاتیون مبادله شده با کاتیون‌های سدیم ساختار ژئولیت است. مقدار اضافی لیگاند و کمپلکس فلزی که در سطح خارجی ژئولیت قرار دارد، به وسیله حلال جدا می‌شود.

کمپلکس‌های Salen دارای پیکربندی انعطاف پذیری هستند. لیگاند Salen از واکنش تراکمی سالیسیل آلدهید و اتیلن دی آمین تهیه می‌شود [۱۰]. بلورهای سبزرنگ VO(salen) از واکنش با لیگاند Salen به نسبت ۱:۱ در حلال متانول به دست می‌آیند [۱۱]. در این کار پژوهشی کمپلکس VO(salen) در منافذ ژئولیتی کپسوله شده است.

بخش تجربی: مواد مورد نیاز.

VO (SO₄).3H₂O، اتیلن دی آمین، ارتو فنیلن دی آمین و سالیسیل آلدهید از شرکت مرک-اند. ژئولیت X, P, HS به روش گزارش شده در مرجع [۱۴-۱۲] تهیه شد.

دستگاهها

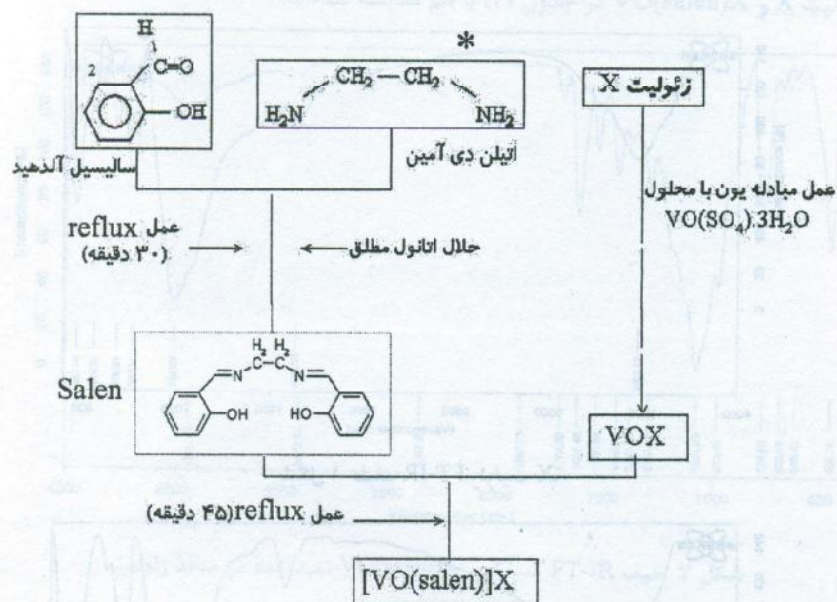
طیف‌های FT-IR با استفاده از قرصهای KBr با دستگاه Bruker Tensor 27 ثبت شدند. الگوهای XRD نمونه‌ها با دستگاه D500Siemens و با تابش ۲θ، EDX و تصاویر SEM به وسیله دستگاه LEO440i (با بزرگنمایی ۳۰۰۰) تهیه شد. برای آنالیز واندایم دستگاه جذب اتمی نوع SHIMADZU-AA-6300 مورد استفاده قرار گرفت.

تهیه کمپلکس کپسوله شده VO(salen) در منافذ ژئولیت X

نخست ژئولیت X در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد فعال شد [۱۲]. سپس یک گرم از آن به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار واندایل سولفات در آب مقطر اضافه شده و به مدت ۳ روز در دمای اتاق با همزن مغناطیسی به هم زده شد. سپس ته نشست سبز رنگ جدا، و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا تمام یونهای واندایل اضافی حذف شوند. محصول به دست آمده ژئولیت VOX است. برای تهیه کمپلکس VO(salen) در منافذ ژئولیت X به روش کپسوله کردن نخست لیگاند Salen از واکنش تراکمی سالیسیل آلدهید و اتیلن دی آمین با نسبت مولی ۱:۲ سنتز شد. سپس ۰/۱ گرم از ژئولیت VOX با ۰/۱ گرم لیگاند Salen در حلال اتانول به مدت ۴۵ دقیقه بازروانی شد تا کمپلکس کپسوله شده VO(salen) در منافذ ژئولیت تهیه شود. پس از صاف کردن ته نشست چندین بار آن را با اتانول مطلق شستشو دادیم تا ناخالصی‌های آن حذف شوند. رسوب سبز تیره بدست آمده را در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک کردیم. روش فوق برای ژئولیت‌های P و HS نیز بکار گرفته شد. همچنین برای مقایسه نوع لیگاند، Salophen هم مشابه Salen از واکنش تراکمی ارتو فنیلن دی آمین و سالیسیل آلدهید تهیه شد. کپسوله کردن کمپلکس VO(salophen) نیز مشابه بالا صورت گرفت.

بحث و بررسی

فرایند تهیه کمپلکس کپسوله شده VO(salen) در منافذ زئولیت X در شمای زیر مشاهده می شود.



*: در صورتی که از اورتوفنیلین دی آمین استفاده شود لیگاند Salophen تهیه می شود.

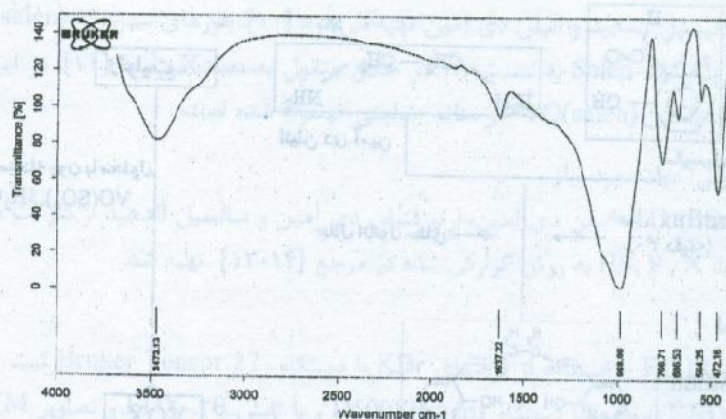
شمای ۱: فرایند تهیه کمپلکس کپسوله شده VO(salen) در منافذ زئولیت X.

اندازه گیری مقدار کاتیون وانادیم در زئولیت VOX و [VO(salen)]X به روش افزایش استاندارد داخلی با استفاده از دستگاه جذب اتمی انجام گرفت. جدول (۱) میزان کاتیون وانادیم در یک گرم از نمونه ها را نشان می دهد. با توجه به مقادیر اندازه گیری شده، مشاهده می شود که میزان کاتیون وانادیم در اثر کمپلکس شدن کاتیون در منافذ زئولیت کاهش نیافته است. یعنی لیگاند چهاردندانه ای Salen موجب جدا شدن کاتیون وانادیم از زئولیت نمی شود.

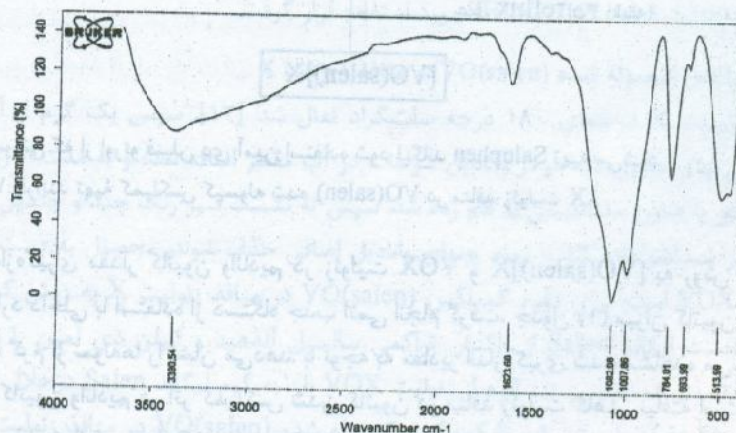
شکل (۱) طیف FT-IR زئولیت X و شکل (۲) طیف FT-IR نمونه VOX را نشان می دهد. قله ناحیه ۱۰۰۷ cm⁻¹ مربوط به V=O است و ارتعاشهای ۳۴۷۴cm⁻¹ (پیوند O-H مولکولهای آب) ۱۶۳۷ cm⁻¹ (واحد های ثانویه ساختار D₆R) ۹۸۸ cm⁻¹ (کششی نامتقارن T-O [T = Si, Al]) ۷۶۶ cm⁻¹ (کششی متقارن اتصال های خارجی شبکه زئولیت) ۶۸۶ cm⁻¹ (کششی متقارن T-O) نسبت به طیف زئولیت X اندکی جابه جایی نشان می دهند. [۲]

جدول ۱ میزان کاتیون وانادیم در یک گرم از نمونه‌ها.

VOX	۱۶۱ mg/g
[VO(salen)]X	۱۶۸ mg/g



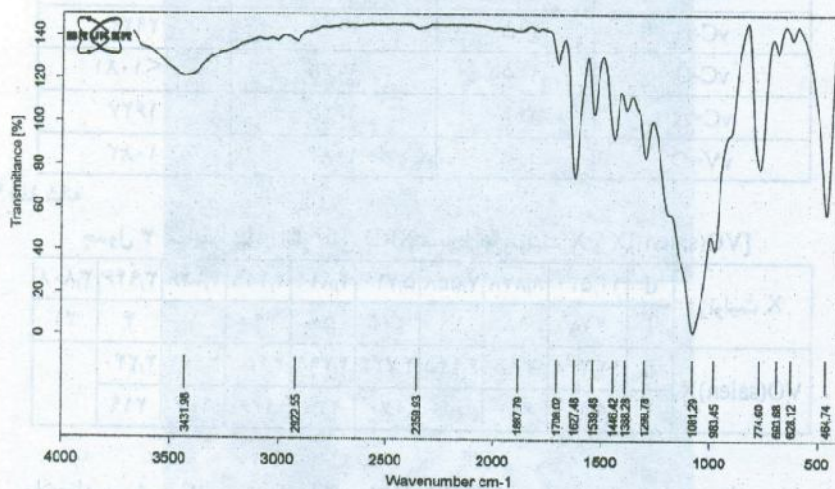
شکل ۱ طیف FT-IR: زئولیت X.



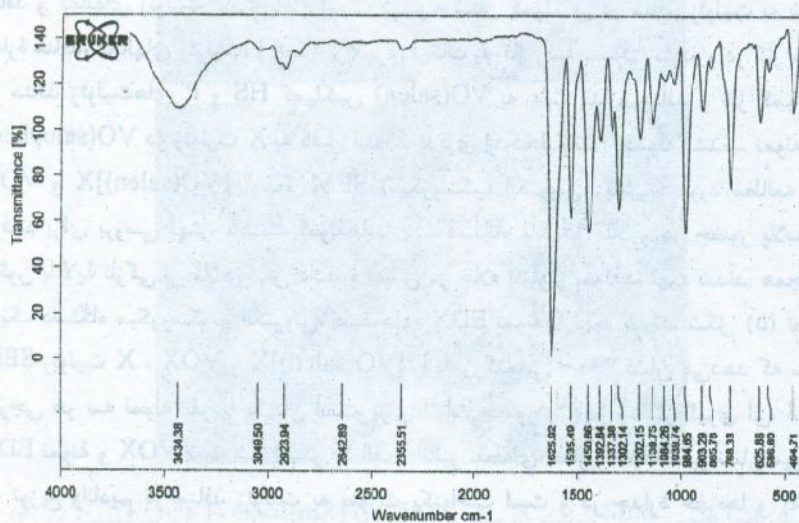
شکل ۲ طیف FT-IR نمونه VOX.

برای مقایسه طیف‌ها و اثبات تشکیل کمپلکس در درون منافذ زئولیت، کمپلکس VO(salen) در حلال اتانول بدون حضور زئولیت تهیه شد [۱۶ و ۱۵]. در شکل (۳) طیف FT-IR کمپلکس VO(salen) تهیه شده در منافذ زئولیت و در شکل (۴) طیف FT-IR کمپلکس VO(salen) را نشان می‌دهند. انرژی ارتعاشهای سرشتی نمونه VO(salen)X و کمپلکس VO(salen) در

جدول (۲) فهرست شده‌اند. از جابه جایی ارتعاشهای مربوط به C=N و C-O فنلی در لیگاند Salen می‌توان متصل شدن V=O با لیگاند Salen را اثبات کرد. تشکیل کمپلکس در منافذ ژئولیت با طیف XRD نیز بررسی شد. نتایج الگوهای XRD ژئولیت X و VO(salen)X در جدول (۳) با هم مقایسه شده‌اند.



شکل ۳ طیف FT-IR کمپلکس VO(salen)X تهیه شده در منافذ ژئولیت.



شکل ۴ طیف FT-IR کمپلکس VO(salen).

جدول ۲ مقایسه نتایج طیفهای FT-IR لیگاند Salen، کمپلکس VO(salen) و کمپلکس کپسوله شده در زئولیت [VO(salen)]X.

شیوه ارتعاشی (cm-1)	لیگاند Salen	کمپلکس VO(salen)	[VO(salen)]X
vO-H	۳۵۵۰	۳۴۱۴	۳۴۳۱
vC-H	۳۰۵۰	۳۰۴۹	۲۹۲۲
vC-O	۱۰۵۵	۱۰۳۹	* < ۱۰۸۱
vC=N	۱۶۴۰	۱۶۲۵	۱۶۲۷
vV=O	-	۱۰۸۴	۱۰۸۲

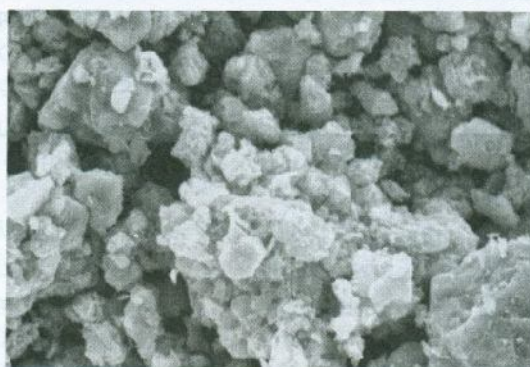
* قله شانه

جدول ۳ مقایسه نتایج الگوهای XRD مربوط به زئولیت X و [VO(salen)]X.

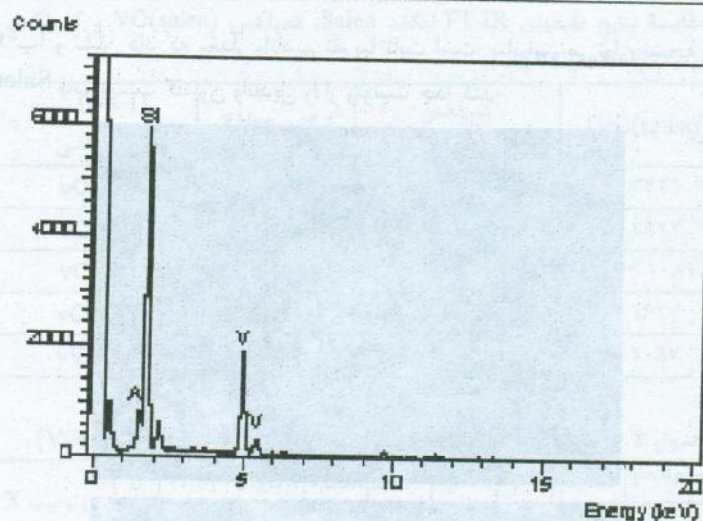
زئولیت X	d	۱۴,۵۳۰	۸,۸۷۸	۷,۵۵۸	۵,۷۴۰	۴,۸۱۹	۴,۴۱۹	۴,۲۲۶	۳,۹۴۶	۳,۸۰۸
	I	۷۱۸	۹۸	۴۹	۲۰۳	۵۸	۹	۱	۴	۲۱
VO(salen)X	d	۱۳,۲۳۸	۷,۸۶	۶,۹۴۵	۴,۷۴۴	۴,۳۹۹	۳,۶۵۵	۳,۶۶۴	۲,۲۴۰	
	I	۱۴۶	۶۹۰	۸۶	۱۷۰	۲۳۷	۱۰۶	۱۰۷	۲۱۹	

ملاحظه می‌شود که سنتز کمپلکس VO(salen) در منافذ زئولیت باعث جابه جایی‌های اندکی در الگوی XRD شده است و فاصله سطوح بلوری به علت وجود مولکولهای کمپلکس در منافذ و کانالهای زئولیت تغییر یافته است. کپسوله شدن کمپلکس در منافذ زئولیت به شکل، اندازه منافذ، کانالهای زئولیت، و انعطاف پذیری لیگاند به کار رفته بستگی دارد، و در کار مشابه در منافذ زئولیت‌های P و HS کمپلکس VO(salen) به علت اندازه منافذ و نیز کمپلکس VO(salophen) در زئولیت X به دلیل انعطاف‌پذیری اندک لیگاند، کپسوله نشدند. نمونه‌های VOX و [VO(salen)]X توسط SEM (میکروسکپ الکترونی روبشی) مورد مطالعه قرار گرفت. برای بررسی بهتر، نخست نمونه‌ها با یک دستگاه پاشنده طلا و در حضور پلاسمای آرگون با لایه نازکی از طلا پوشش داده، و سپس در خلاء تصاویر نمونه‌ها تهیه شدند. همچنین با یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی، طیفهای EDX نمونه‌ها تهیه شدند. شکل (۵) تصویر SEM زئولیت X، VOX و [VO(salen)]X را با بزرگنمایی ۳۰۰۰ نشان می‌دهد که سطح خارجی هر سه نمونه تقریباً یکسان است. برای اثبات حضور وانادیم و اندازه‌گیری آن، الگوی EDX نمونه VOX ثبت شد (شکل ۶-الف). آنالیز نقطه‌ای تصاویر SEM نیز نشان می‌دهد که توزیع وانادیم در منافذ زئولیت به صورت یکنواخت است و در جداره حفره‌ها و کانالها، کاتیونهای وانادیم قرار گرفته‌اند. الگوی EDX نمونه [VO(salen)]X نیز بررسی شد

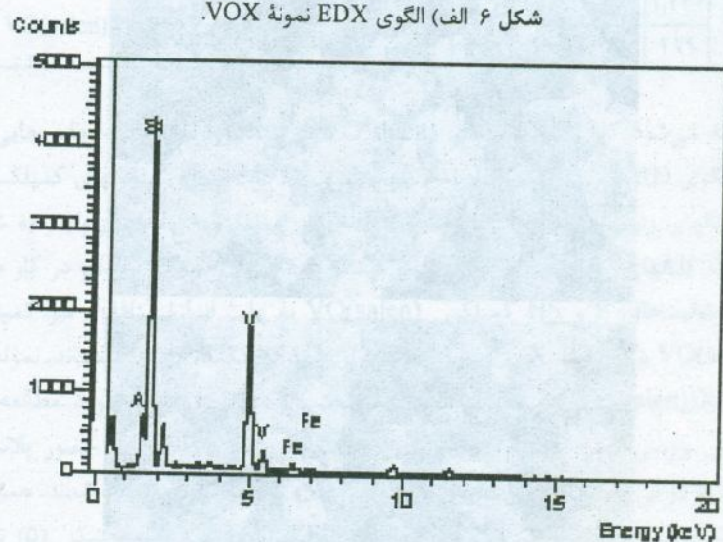
(شکل ۶-ب) و نشان داد که مقدار وانادیم تقریباً ثابت است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که لیگاند Salen قادر نیست کاتیون وانادیل را از زئولیت جدا کند.



شکل ۵ الف) تصویر SEM زئولیت X، ب) VOX، پ) [VO(salen)X] (با بزرگنمایی ۳۰۰۰).



شکل ۶ الف) الگوی EDX نمونه VOX.



شکل ۶ ب) الگوی EDX نمونه [VO(salen)]X.

برداشت

این روش تهیه کمپلکس در منافذ زئولیت روش مفیدی برای استفاده‌های کاتالیزوری کمپلکس‌های عناصر واسطه با بازهای شیف است. این ترکیبها در حالت همگنی خاصیت

کاتالیزری دارند و جداسازی محصولات واکنش از کاتالیزور آسان نیست و نیز کاتالیزور پایداری مناسبی ندارد و اغلب کاتالیزور مورد مصرف در طول فرایند، تخریب و تجزیه می‌شود، در حالیکه با کپسوله کردن آن در زئولیت عمر کاتالیزور افزایش یافته و فعال کردن دوباره آن امکانپذیر است. کپسوله شدن کمپلکس در منافذ زئولیت اولاً به شکل و اندازه منافذ زئولیت و ثانياً به انعطاف پذیری ساختار لیگاند بستگی دارد. کپسوله شدن کمپلکس VO(salen) در منافذ زئولیت X با موفقیت انجام شد و این دلیلی بر هماهنگی دو عامل بالاست.

مراجع

- [1] Sathy Chandrasekhar, P. N. Pramada, "Sintering behaviour of calcium exchanged low silica zeolites synthesized from kaolin", *Ceramics International* 27(2001) 105-114.
- [2] Break D. W., "Zeolite Molecular Sieve structure chemistry and use", John & Wiley & Sons. (1974).
- [3] Purcell, KF, Kotz, "J. C. Inorganic Chemistry", U. S. College Edition, (1985) 780-790.
- [4] I. Tanaka, H. Dhimane, H. Hugita, H. Ikemota, Y. Torii, S. "Reductive dimerization of imines in Pb/Al bimetal redox system", *Tetrahedron lett.* 29(1988) 3811.
- [5] Pui A., Berdan I, Morgensten I, Gref A., Perree M., "Electrochemical and spectroscopic characterization of new cobalt(II) complexes. Catalytic activity in oxidation reaction by molecular oxygen", *Inorganica Chimica Acta* ., 320(2001) 167-171.
- [6] Sueli M. Drechsel, Renata C.K. Kaminski, Shirley Nakagaki, Fernando Wypych, "Encapsulation of Fe(II) and Cu(II) complexes in NaYzeolite", *J. of Colloid and Interface Science* 277(2004)138-145.
- [7] Ana P. Carvalho, Carla Castanheira, Beatriz Cardoso and M. Brotas de Varvallo, "Simultaneous aluminium oxide pillaring and copper (II) Schiff base complexes encapsulation in a montmorillonite", *J. Mater. Chem.* 14(2004) 374-379.
- [8] R. Raja, P. Ratanaswamy, "Oxyhalogenation of Aromatics over Copper Phthalocyanines Encapsulated in Zeolites", *J. Catal.* 170 (1997) 244.
- [9] E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen., "Encapsulation of transition metal sulfides in faujasite zeolite for hydroprocessing applications", *Catalysis Today* 86(2003)87-109.
- [10] E. Tsuchida, K. Yamamoto, K. Oyaizu, N. Iwasaki, F. C. Anson, "Ethylenebis(salicylideneamine)) Electrochemical Investigations of the

Complexes Resulting from the Acid-Promoted Deoxygenation and Dimerization of (N,N'-Ethylenebis)salic", Inorg. Chem., 33(1994)1056.

[11] E. Tsuchida, K. Yamamoto, K. Oyaizu, "Catalytic Cycle of a Divanadium Complex with Salen Ligands in O₂ Reduction: Two-Electron Redox Process of the Dinuclear Center (salen = N,N'-", J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 12665.

[۱۲] خاتمیان م.، دولتیاری م.، یازدهمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران.

[13] M. Khatamian., M. Akbari Nejad., "The Synthesis of Zeolite A, X and HS from Natural Iranian Kaolinite and the Study of Transformation of Zeolites X to HS and Zeolites Y to P by X-ray diffraction and Scanning Electron Microscopy", J.Sci.I.R.Iran., 1(1989)23-28.

[14] M. Khatamian., M. Doltyari., "Synthesis and Characterization of HS, X and HS + X type Zeolites from Kaolin and the study of their ion exchange capacity for Cu(II), Ni(II) and Co(II) and investigation of effective parameters on Synthesis and Transformations of X Zeolite to HS Type", has been accepted for publication in Asian Journal of Chemistry. Asian Journal of chemistry. 19(2007), 5199-5210.

[15] J. A. Bonadies, C. J. Carrano, "Vanadium phenolates as models for vanadium in biological systems. 1. Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry of vanadium complexes of ethylenebis [(o-hydroxyphenyl) glycine] and its derivatives", J. Am. Chem. Soc, 108(1986) 4088-4095.

[16] Pasquali. M. Marchetti F. Floriani., "N, N'-thylenebis (salicylideniminato) oxovanadium (IV): a new ligand coordinating sodium cation in a chain-layered structure. Synthesis and crystal structure", Inorg Chem., 19(1980)1202.