

حذف شبه‌عامل عصبی دی‌متیل ۴-نیتروفنیل فسفات با استفاده از چارچوب فلز-آلی بر پایه زیرکونیوم

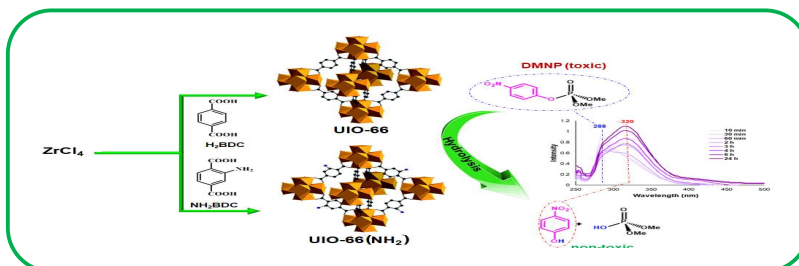
حسین قاسمپور^۱، کوروش ادیب^{۲*}

^۱دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، مرکز شیمی
^۲دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۲۴ فروردین، ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: ۴ خرداد، ۱۴۰۱

چکیده: در این پژوهش، دو چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز زیرکونیوم به نام‌های UiO-66 و UiO-66(NH₂) سنتز و با طیف‌سنجی زیرقرمز، پراش پرتو ایکس پودری و جذب/واجذب گاز نیتروژن شناسایی شدند. در کنار این چارچوب‌های فلز-آلی، دی‌متیل-نیتروفنیل فسفات (DMNP) به عنوان یک شبه‌عامل عصبی سنتز و با طیف‌سنجی‌های فرابنفش-مرئی و رزونانس مغناطیسی هسته شناسایی گردید. دی‌متیل‌نیتروفنیل فسفات به دلیل دارا بودن ویژگی‌های ساختاری به عوامل عصبی فسفره، به عنوان الگوی جایگزین انتخاب شد تا کارآمدی چارچوب‌های فلز-آلی تهیه‌شده در حذف عوامل عصبی مورد مطالعه قرار گیرد. برای دنبال کردن غلظت دی‌متیل‌نیتروفنیل فسفات در طول فرایند حذف از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی استفاده گردید. نتایج نشان داد چارچوب‌های UiO-66 و UiO-66(NH₂) از توانایی بالایی در هیدرولیز کاتالیستی دی‌متیل‌نیتروفنیل فسفات در محیط آبی و بافر خنثی برخوردار می‌باشند. همچنین جذب دی‌متیل-نیتروفنیل فسفات از محیط آلی نیز بررسی شد و نتایج نشان داد که میزان حذف (R%) دی‌متیل-نیتروفنیل فسفات با جاذب‌های UiO-66 و UiO-66(NH₂) به ترتیب برابر با ۷۶/۵ و ۶۶/۸ درصد در ۵۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۵۰ ppm می‌باشد. بررسی پایداری جاذب‌ها بعد از فرایند جذب نیز با روش پراش پرتو ایکس پودری نشان داد که جاذب‌ها قابل بازیابی هستند.

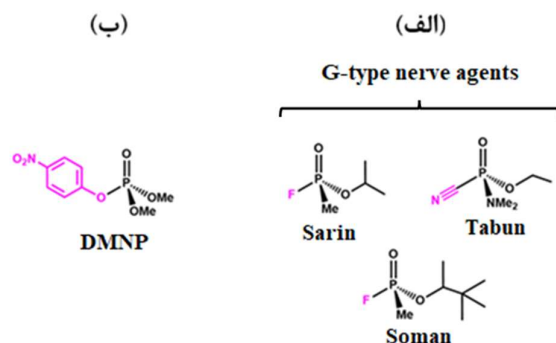
کلید واژه: چارچوب‌های فلز-آلی، دی‌متیل نیتروفنیل فسفات، عوامل عصبی، آب‌کافت



۱- مقدمه

سیناپسی و به دنبال آن اختلال در دستگاه عصبی و در نهایت مرگ اشاع کرد [۱]. با توجه به گزارش نشریه استار-لدرگ در سال ۲۰۰۲، در جنگ عراق و ایران بیش از بیست هزار ایرانی تنها در یک حمله شیمیایی با گاز تابون از سوی رژیم بعث عراق کشته شدند [۲]. به‌تازگی اخبار جدیدی مبنی بر استفاده از گاز سارین در حمله‌های تروریستی در ژاپن و سوریه گزارش شده است. بنابراین تلاش برای تولید مواد کارآمدتر جهت مقابله با مواد شیمیایی سمی اهمیت زیادی دارد. واکنش‌پذیری عامل‌های عصبی آلی فسفره از ساختار فسفونات استری آنها سرچشمه می‌گیرد که حاوی یک پیوند P=O، یک گروه ترک‌کننده (X) و دو گروه آلکیل/آلکوکسی می‌باشد (شکل ۱-الف).

طی قرن گذشته، استفاده از مواد شیمیایی سمی در قالب جنگ افزار با سلاح شیمیایی به شدت افزایش یافته که نتیجه آن کشف جنگ افزارهای شیمیایی جدید چون عوامل خون، تاول‌زا و عصبی می‌باشد. در بین این موارد، عامل‌های عصبی آلی فسفره (OPN) به علت قابلیت تولید به عنوان محصول جانبی در تولید آفت‌کش‌های فسفره با سرعت بیشتری توسعه یافته و در نتیجه خطر جدی برای سلامتی انسان‌ها محسوب می‌شوند. از نکاتی که عامل‌های عصبی آلی فسفره را از دیگر جنگ افزارهای شیمیایی متمایز می‌سازد، می‌توان به توانایی کشندگی سریع آن‌ها با اتصال به آنزیم استیل‌کولین‌استراز (AChE) در فضای



شکل ۱. ساختار فسفونات استری عوامل عصبی نوع-G (الف) و در مقایسه با شبه-عامل عصبی فسفره دی-متیل-نیتروفنیل فسفات (ب) [۲۴].

راستا، در این پژوهش، دو چارچوب‌های فلز-آلی زیرکونیوم، UiO-66 و UiO-66(NH₂) انتخاب شدند تا توانایی آن‌ها در حذف شبه-عوامل عصبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات بررسی شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش‌ها

N,N'-دی-متیل فرمامید، تری اتیل آمین، دی متیل سولفوکسید، کلروفرم، کلروفرم دوتره و همچنین مواد تیتانیم کلرید، زیرکونیوم تتراکلرید، ۴،۱-بنزن دی-کربوکسیلیک اسید (H₂BDC)، ۲-آمینوبنزن دی-کربوکسیلیک اسید (NH₂BDC)، دی-متیل کلروفسفات، ۴-نیترو فنول، *N*-اتیل مورفولین، پتاسیم برمید، منیزیم سولفات و پارانیتروفنیل فسفات از شرکت آلد ریچ و حلال‌های حلال‌های متانول، اتیل استات، استیک اسید و تترا هیدروفران از شرکت مجلی خریداری شدند.

۲-۲- وسایل و دستگاه‌ها

برای توزین مواد ترازوی آزمایشگاهی با دقت یک میلی‌گرم مدل سارتوریوس استفاده شد. دستگاه پراش پرتو ایکس پودی (PXRD) مدل فیلیپس اکسپرت ساخت کشور هلند با منبع پرتو CuK_α X (λ = 1/5412 Å) با محدوده زاویه ۳ تا ۷۰ درجه برای تهیه الگوهای پراش پرتو ایکس به کار گرفته شد. برای شناسایی محصولات سنتز شده از طیف-سنجی زیرفرمز با دستگاه نیکولت ترمو ۱۰۰ مدل FTS-7 ساخت کشور کانادا با روش قرص KBr استفاده شد. برای جمع‌آوری طیف‌های فرابنفش از طیف سنج واریان کری ۵۰ ساخت کشور آلمان استفاده گردید. همدماهای جذب و واجذب نیتروژن برای محاسبه مساحت سطح توسط دستگاه اندازه گیری جذب حجمی گاز نیتروژن میکرومتریکس مدل تری استار II ۳۰۲۰ ساخت کشور آمریکا به‌دست آمدند. دستگاه لومینسانس پرکین-المر ساخت کشور آلمان مدل

با توجه به این، آفت‌کش‌های فسفونات استری مانند پارا-اوکسان (دی-متیل پارانیتروفنیل فسفات=DMNP) به عنوان شبه عوامل عصبی نوع-G نظیر تابون (GA)، سارین (GB) و سومان (GD) بسیار مطالعه شده‌اند (شکل ۱-ب) [۳]. این شبه-عامل عصبی برخلاف شباهت ساختاری زیاد به عوامل عصبی نوع-G، سمیت زیستی به مراتب کمتری از خود نشان می‌دهد. به همین دلیل دی-متیل-نیتروفنیل فسفات یکی از مهم‌ترین شبه عوامل عصبی برای مطالعه چگونگی مقابله با عوامل عصبی نوع-G شناخته می‌شود.

چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) [۴] زیرمجموعه‌ای از پلیمرهای کوئوردیناسیونی هستند که از اتصال یون‌های فلزی به لیگاند‌های آلی از طریق پیوندهای کوئوردیناسیونی تشکیل می‌شوند [۵]. از ویژگی‌های مهم این مواد می‌توان به تنوع ساختاری بسیار زیاد، میزان تخلخل فوق‌العاده بالا و قابلیت عامل‌دار شدن اشاره کرد.

رشد سریع علاقه‌مندی به این دسته از مواد ریشه در ویژگی‌های جالب توجه و کاربردهای متنوع آن‌ها دارد. از جمله این کاربردها می‌توان به توانایی ذخیره سازی گاز [۶]، کاربرد در جداسازی [۷] و ویژگی کاتالیستی [۸] اشاره کرد. علاوه بر کاربردهای گفته‌شده، گزارش‌های متعددی در زمینه استفاده از MOFها برای حذف جنگ-افزارها و سموم شیمیایی صنعتی (TICs) وجود دارد [۹]. به عنوان نمونه، بررسی‌ها نشان دادند که چارچوب‌های فلز-آلی از هر نظر پایدار برپایه فلز زیرکونیوم (VI)، سرعت آب-کافت شگفت‌آوری نسبت به تخریب عامل‌های عصبی آلی فسفره از خود نشان می‌دهند. دلیل این توانایی چارچوب‌های فلز-آلی زیرکونیوم را به حضور پیوندهای Zr-OH-Zr در خوشه آن‌ها نسبت داده‌اند که موجب شباهت زیاد این دسته از چارچوب‌های فلز-آلی به آنزیم فسفوتری استراز موجود در طبیعت با مرکز فعال Zn-OH-Zn شده است [۱۰]. اگر اوال و همکاران، جذب عامل-های عصبی آلی فسفره و مشابه آن‌ها از جمله دی-متیل-نیتروفنیل فسفات را با چارچوب‌های فلز-آلی زیرکونیوم مطالعه کرده و نتیجه گرفتند که مواد جذب شونده از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه‌های Zr-OH چارچوب برهم‌کنش می‌کنند و کاربردی بودن این نوع برهم‌کنش‌ها در غلظت‌های پایین را پیشنهاد دادند [۱۱]. در کار مشابه دیگر، فلوئورنسیا و همکاران، اثر چیدمان چارچوب‌های فلز-آلی زیرکونیوم بر جذب و تخریب انواع جنگ‌افزارهای شیمیایی از جمله عامل‌های عصبی آلی فسفره را مطالعه کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند که ویژگی‌های وابسته به چیدمان چارچوب‌های فلز-آلی زیرکونیوم اعم از مساحت سطح ویژه، اندازه درجه حفره‌ها، میزان اتصال‌ها و دسترسی به گره‌های Zr(VI) با خاصیت اسیدی لوئیس، با کنترل جذب، زمان نگهداری و رهاسازی نقش اساسی را در جذب عامل عصب سارین ایفا می‌کنند [۱۲]. در این

باشد، نمونه شاهد (بدون هیچ نوع جاذب) نیز به طور جداگانه در حلال مورد استفاده برای جاذب‌ها تهیه و هم‌زده شد. در بازه‌های زمانی مورد نظر از مخلوط‌های در حال هم‌زدن برداشته شد و پس از جداسازی ذرات جاذب معلق با سانتریفیوژ، طیف فرابنفش-مرئی آن‌ها جهت اندازه‌گیری غلظت دی-متیل-نیتروفنیل فسفات ثبت گردید.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۲-الف) و ب) طیف‌های زیرقرمز دو چارچوب فلز-آلی سنتز شده با لیگاندهای آلی مربوطه مقایسه شده‌اند. حذف نوار پهن مربوط به پیوند هیدروژنی لیگاند آزاد در طیف چارچوب‌های فلز-آلی زیرکونیوم در نواحی بالاتر از 2500 cm^{-1} و نوارهای جنبی $1300-1500\text{ cm}^{-1}$ و $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه کربوکسیلات، مشخصه اصلی تشکیل MOFها می‌باشند [۱۴]. اصلی‌ترین نوار متمایز در طیف زیرقرمز چارچوب $\text{UiO-66}(\text{NH}_2)$ ، وجود نوار دوشاخه در ناحیه $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ است که مربوط به ارتعاش کششی گروه آمین (N-H) لیگاند NH_2BDC حاضر در ساختار شبکه می‌باشد. از طرفی مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس پودری این محصول‌ها با الگوی مستخرج از داده‌های بلورنگاری پرتو ایکس تک بلور (شبیه‌سازی شده) ساختار UiO-66 ، دلیلی بر سنتز موفقیت آمیز این ساختارها (شکل ۲-پ) و (ت)) می‌باشد. علاوه بر این، الگوهای پراش پرتو ایکس پودری نشان می‌دهد که هیچ پیک اضافی در هیچ ناحیه‌ای از محور 2θ ، غیر از پیک‌های مربوط به چارچوب‌های فلز-آلی زیرکونیوم، ظاهر نشده است و می‌توان نتیجه گرفت که جاذب‌ها به صورت خالص و تک فاز سنتز شده و مقدار لیگاند آلی یا نمک فلزی واکنش نداده در محصول‌ها بسیار ناچیز می‌باشد.

در ادامه برای شناسایی بیشتر جاذب‌های سنتز شده، از اندازه‌گیری جذب/واحد گاز نیتروژن در دمای 77 K کلین برای محاسبه مساحت سطح BET استفاده گردید (شکل ۳). با توجه به نتایج آزمایش جذب/واحد گاز نیتروژن، مساحت سطح ویژه برای UiO-66 و $\text{UiO-66}(\text{NH}_2)$ به ترتیب برابر با 1323 و $963\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ به دست آمد که در محدوده مساحت سطح BET گزارش شده در متون علمی می‌باشد [۱۰].

دی-متیل-نیتروفنیل فسفات نیز به عنوان شبه-عامل فسفره از تراکم دی-متیل‌کلرو فسفات و نیتروفنول در حضور TiCl_4 و تری‌اتیل‌آمین سنتز و با روش‌های طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته فسفر ^{31}P و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی شناسایی گردید. طیف رزونانس مغناطیس هسته فسفر ^{31}P محصول سنتز شده با طیف رزونانس مغناطیس هسته فسفر ^{31}P پیش ماده‌ی فسفر دار به کار برده شده در واکنش سنتز دی-متیل‌کلروفسفات، در شکل ۴ مقایسه شده است. پیک مربوط به اتم فسفر در دی-متیل‌کلروفسفات در جابجایی شیمیایی 4 ppm ظهور می‌کند، در حالی‌که در طیف مربوط

LS-5 برای اندازه‌گیری طیف نشر فلورسانسی استفاده گردید. دستگاه سانتریفیوژ مورد استفاده دستگاه هتیچ مدل EBA20 ساخت کشور آلمان می‌باشد. برای سنتز جاذب‌ها از هاون چینی استفاده گردید.

۳-۲. سنتز شبه-عامل عصبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات

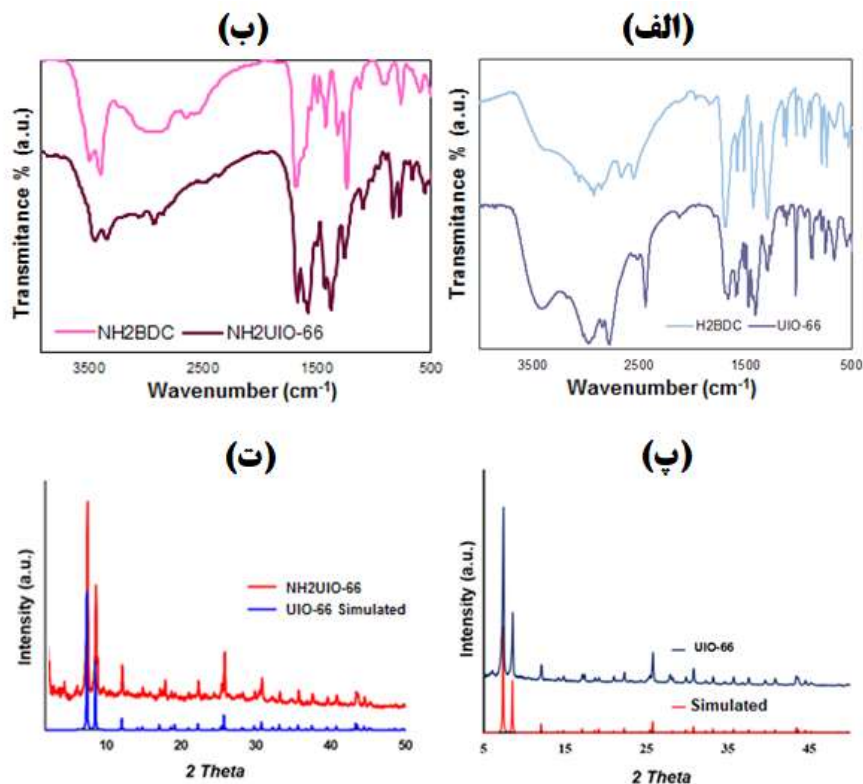
مطابق روش سنتز استفاده شده در متون علمی [۱۳]، محلول حاوی $11/1$ میلی‌مول دی-متیل‌کلرو فسفات THF در $1/1$ گرم خشک تهیه شد. محلول دوم نیز با انحلال $12/2$ میلی‌مول ۴-نیتروفنول ($1/7$ گرم) به همراه $0/3$ میلی‌مول TiCl_4 (57 میلی‌گرم) در THF خشک ساخته شد. محلول نخست با استفاده از یک میکروسرنج به آرامی به محلول دوم افزوده و سپس بلافاصله 2 میلی‌لیتر تری-اتیل‌آمین به ظرف واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت 12 ساعت در دمای محیط و جو نیتروژن توسط همزن آهنربایی هم‌خورده. مخلوط روغنی زرد رنگ حاصله در معرض 200 میلی‌لیتر آب قرار داده شد و با استفاده از اتیل‌استات (سه مرتبه) فرایند استخراج انجام شد. لایه روغنی به دست آمده بعد از استخراج، با کمک MgSO_4 خشک و حلال اضافی آن پس از صاف کردن تحت خلاء تبخیر شد و محصول روغنی حاصل گردید.

۴-۲. سنتز چارچوب‌های UiO-66 و $\text{UiO-66}(\text{NH}_2)$

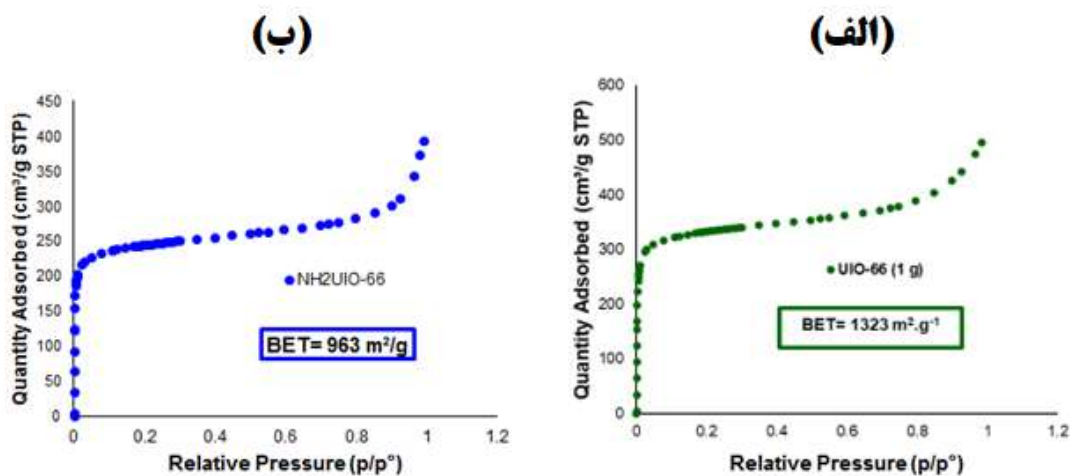
برای سنتز UiO-66 ، مقدار 3 میلی‌مول از لیگاند آلی ($0/5$ گرم) H_2BDC به همراه 3 میلی‌مول ($0/7$ گرم) از نمک ZrCl_4 در هاون مخلوط و به مدت 2 دقیقه ساییده شدند. سپس پودر همگن حاصله با افزودن 5 قطره حلال DMF خیس و دوباره به مدت 30 دقیقه در حالت جامد ساییده شدند. پودر حاصله سه مرتبه با حلال DMF (هر بار 5 میلی‌لیتر) شستشو داده شدند تا گونه‌های واکنش نداده از محصول جدا گردند. سپس نمونه شسته شده به آون با دمای 80 درجه سانتی‌گراد منتقل و به مدت سه روز در دمای مورد نظر خشک گردید. روش سنتز $\text{UiO-66}(\text{NH}_2)$ دقیقاً مشابه روش استفاده شده برای UiO-66 است، با این تفاوت که از $0/54$ گرم لیگاند NH_2BDC به جای لیگاند H_2BDC استفاده گردید.

۵-۲. روش جذب/تخریب دی-متیل-نیتروفنیل فسفات

ابتدا یک محلول اولیه (محلول مادر) با غلظت 200 ppm از دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در آب تهیه و برای ساخت محلول‌های با غلظت کمتر برای رسم نمودار کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت. از روش رقیق‌سازی محلول مادر برای تهیه محلول‌های با غلظت کم استفاده شد. 50 میلی‌لیتر از محلول آبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات با غلظت 50 ppm به داخل ارلن 100 میلی‌لیتری حاوی 20 میلی‌گرم از جاذب‌ها افزوده و در دمای اتاق هم زده شد. بسته به این‌که حلال واکنش آب مقطر، بافر یا حلال آلی



شکل ۲. مقایسه طیف‌های زیرقرمز لیگندهای آلی با چارچوب‌های UiO-66 (الف) و UiO-66(NH₂) (ب)، و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس پودری شبیه‌سازی شده با چارچوب‌های سنتز شدهی UiO-66 (پ) و UiO-66(NH₂) (ت).

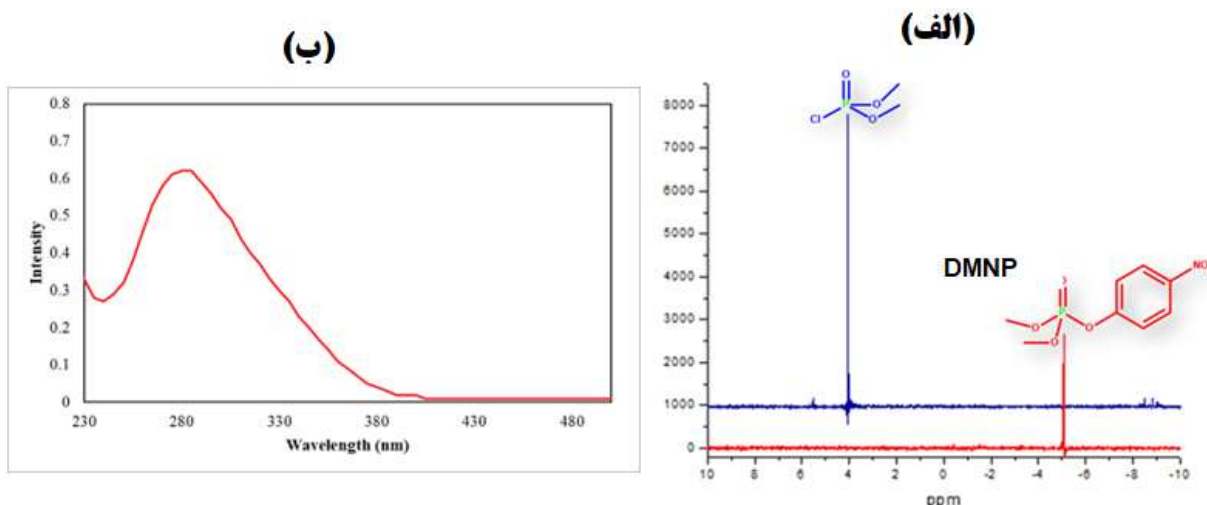


شکل ۳. همدمای جذب نیتروژن چارچوب UiO-66 (الف) و UiO-66(NH₂) (ب).

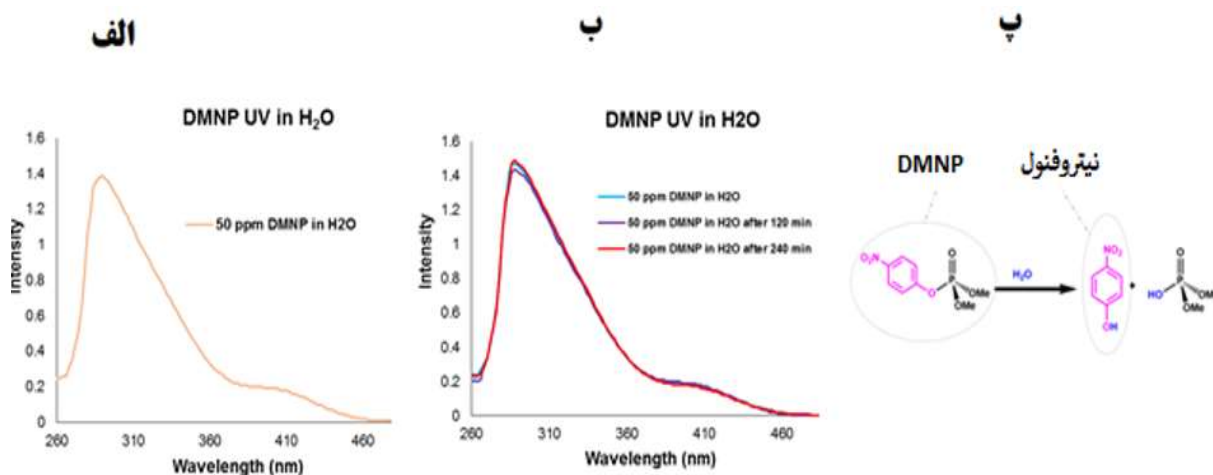
فسفات، از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی استفاده گردید. بدین منظور، محلول آبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات با غلظت ۵۰ ppm تهیه و طیف فرابنفش-مرئی آن ثبت شد. همچنین برای مطمئن شدن از ثابت‌ماندن طیف فرابنفش-مرئی محلول آبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات، ثبت طیف در ۴ ساعت اول بدون جابه‌جا کردن سل دستگاه تکرار گردید. همان‌طور که در شکل ۵-الف نمایش داده شده است، دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در طول موج ۲۹۰ نانومتر یک نوار جذبی دارد. عدم کاهش شدت این نوار پس از چند ساعت، نشانگر پایداری دی-متیل-نیتروفنیل فسفات و ثابت ماندن غلظت آن در آب می‌باشد (شکل ۵-ب).

به محصول در این ناحیه هیچ پیکی مشاهده نمی‌شود و به جای آن در جابجایی شیمیایی ۵/۱ ppm- نوار رزونانسی ظاهر می‌شود (شکل ۴-الف). این تغییر در جابجایی شیمیایی حاکی از تبدیل پیش‌ماده دی‌متیل کلروفسفات به دی-متیل-نیتروفنیل فسفات می‌باشد. علاوه‌براین، ظهور نوار جذبی در ناحیه حوالی ۲۸۰ نانومتر در طیف فرابنفش-مرئی ترکیب دی-متیل-نیتروفنیل فسفات تاییدی بر سنتز موفقیت‌آمیز آن می‌باشد (شکل ۴-ب).

برای بررسی توانایی UiO-66(NH₂) و UiO-66 جذب شبه-عامل عصبی فسفره دی-متیل-نیتروفنیل



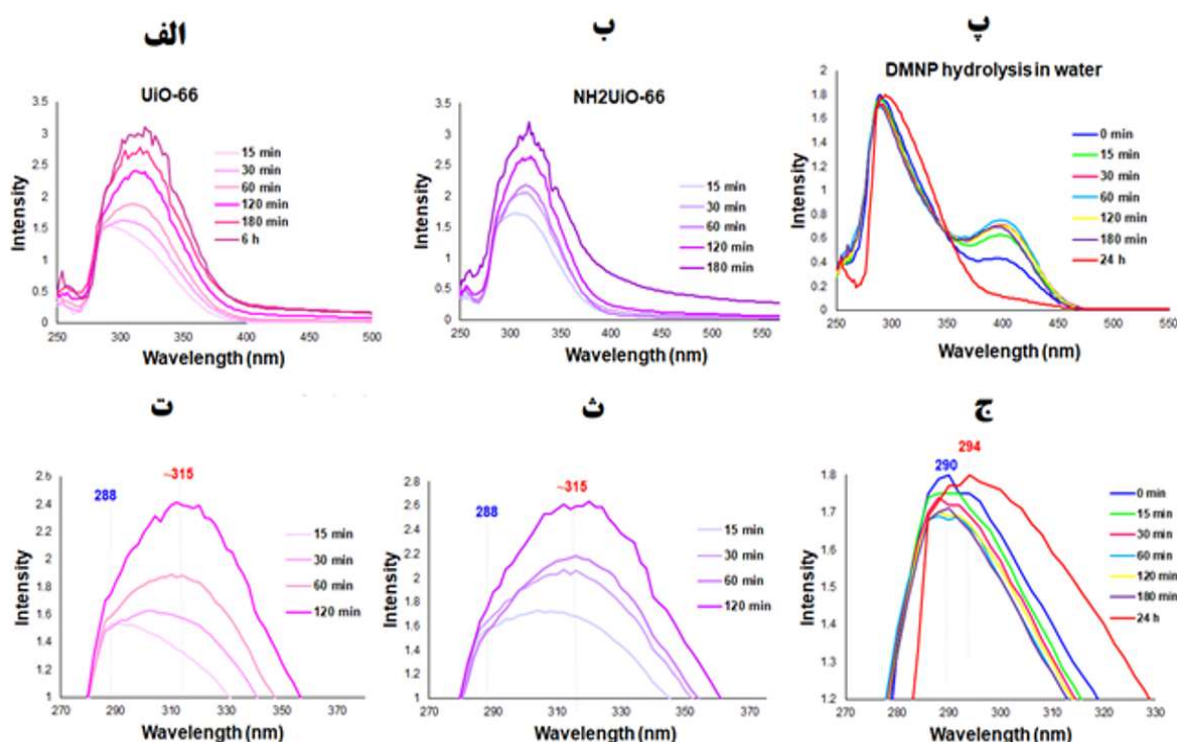
شکل ۴. شناسایی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات به کمک روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته فسفر ۱۵ (الف) و طیف-سنجی فرابنفش-مرئی (ب).



شکل ۵. طیف فرابنفش-مرئی محلول ۵۰ ppm از دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در آب (الف) و اثر گذر زمان بر آن (ب). واکنش آب‌کافت دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در آب (پ).

این تغییر به صورت کاهش در شدت نوار نبوده بلکه به صورت جابجایی نوار جذبی از ۲۹۰ به ۳۱۵ نانومتر می-باشد (شکل ۶-ت و ث). با توجه به اینکه فرایند جذب در محیط آبی بررسی می-شود، این احتمال وجود دارد که مقدار قابل توجهی از دی-متیل-نیتروفنیل فسفات جذب شده و جذب نشده توسط جاذب به گونه دیگری تبدیل شود. با توجه به واکنش آب-کافت دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در آب که در متون علمی بسیار مطالعه شده است [۱۶-۱۴]، محصول اصلی آب-کافت دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در آب که در ناحیه فرابنفش-مرئی هم جذب دارد، پارانیتروفنول است که در محدوده ۳۱۰-۳۲۰ نانومتر ظاهر می-شود (شکل ۵-پ). به عبارت ساده‌تر، دی-متیل-نیتروفنیل فسفات می-تواند در محیط آبی با حضور یک کاتالیزگر به دی-متیل فسفات و پارانیتروفنول تبدیل شود که حضور UiO-66 و UiO-66(NH₂) در نقش کاتالیزگر این واکنش را تسریع می-کند. اهمیت نتایج به‌دست آمده زمانی بیشتر برجسته می-شود که در طیف فرابنفش-مرئی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات بدون جاذب (واکنش شاهد) تغییر محسوسی دیده نمی-شود. طیف قرمز رنگ قسمت پ شکل ۶ مربوط به واکنش آب-کافت دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در محلول شاهد (بدون حضور

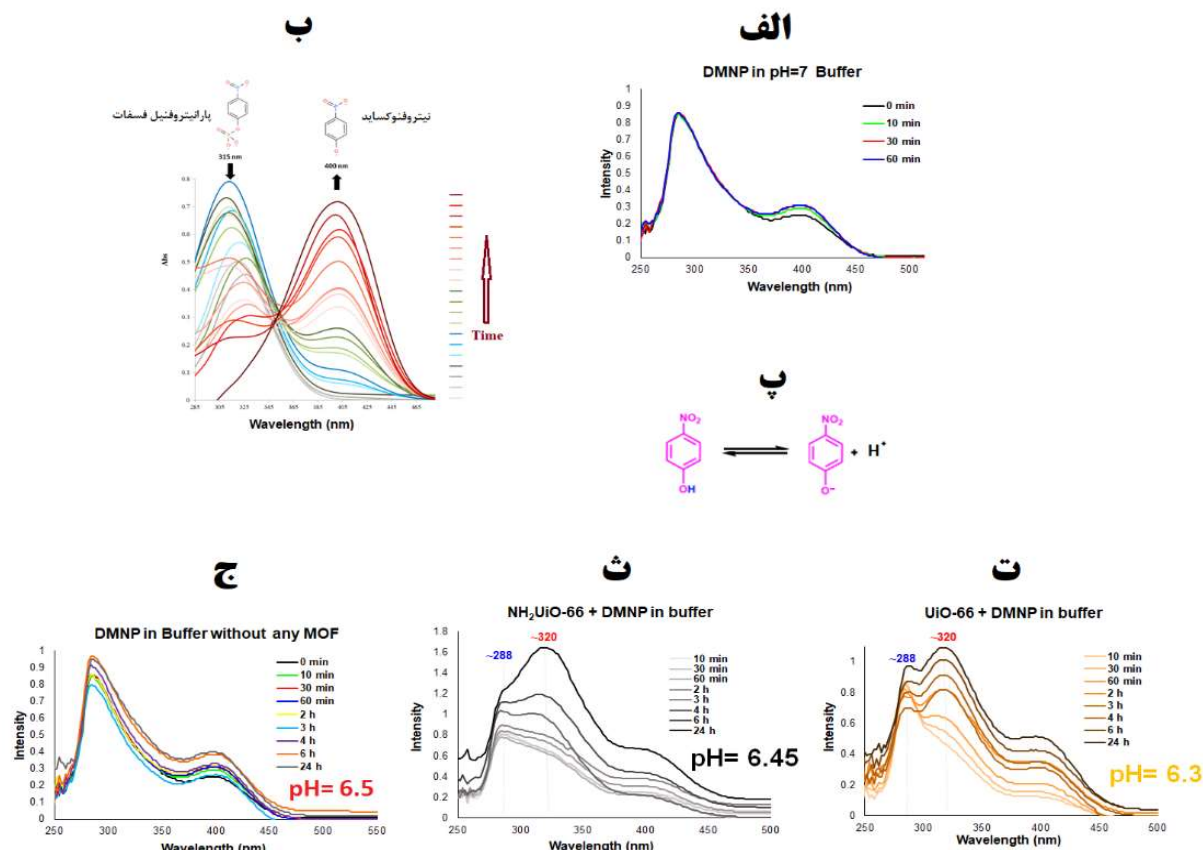
همچنین بررسی طیف‌های فرابنفش-مرئی متعدد نشان داد که پودر چارچوب‌های فلز-آلی زیرکونیوم پراکنده شده در آب هیچ گونه جذبی در ناحیه نوار جذبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات ندارد. پس از اطمینان از ثابت-ماندن شدت نوار جذبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در آب و همچنین عدم مزاحمت چارچوب‌های فلز-آلی زیرکونیوم در طیف دی-متیل-نیتروفنیل فسفات، به مطالعه کارایی UiO-66(NH₂) و UiO-66 در جذب دی-متیل-نیتروفنیل فسفات از محیط آبی پرداخته شد. به این منظور، به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۵۰ ppm دی-متیل-نیتروفنیل فسفات، جداگانه ۲۰ میلی‌گرم از هر جاذب اضافه و با همزن مغناطیسی با سرعت ۱۲۰ دودبر دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. نمونه شاهد (بدون هیچ نوع جاذب) نیز به طور جداگانه در شرایط یکسان هم زده شد. در بازه‌های زمانی، مقداری از مخلوط‌های در حال هم‌زدن برداشته و پس از جداسازی ذرات جاذب معلق با سانتریفیوژ، طیف فرابنفش-مرئی آن‌ها جهت اندازه‌گیری غلظت دی-متیل-نیتروفنیل فسفات ثبت شدند. همان‌طوری که در شکل ۶-الف و ب دیده می-شود، نوار جذبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در حضور جاذب‌ها از همان زمان‌های ابتدایی تغییر می-کند، ولی جالب این که



شکل ۶. طیف فرابنفش-مرئی آب-کافت دی-متیل-نیتروفنیل فسفات با کاتالیزگر UiO-66 (الف و ت)، UiO-66(NH₂) (ب و ث) و بدون حضور کاتالیزگر (پ و ج).

منتشر شده است، این فعالیت کاتالیزگری موثر چارچوب-های فلز-آلی زیرکونیوم، از قابلیت بالای مراکز Zr-OH-Zr موجود در خوشه فلزی این چارچوبها برای تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه فسفات نشأت میگیرد [۱۰]. پس از اتمام واکنش در آب، اندازهگیری pH مخلوطهای واکنش نشان داد که محیط واکنش اندکی اسیدی می باشد. در ادامه برای امکان سنجی کنترل آب-کافت در فرایند جذب دی-متیل-نیتروفنیل فسفات توسط جاذبها، از بافر تریس با pH برابر با ۷ استفاده گردید. گفتنی است که پس از بررسی بافرهای مختلفی از جمله بافر اتیل مورفولین و بافر فسفات، این نتیجه حاصل شد که بافر تریس کمترین تغییرات pH را در طول واکنش جذب از خود نشان می دهد، پس از بافر تریس استفاده گردید. پس از تهیه محلول ۵۰ ppm از دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در بافر تریس با pH برابر با ۷، طیف فرابنفش-مرئی آن ثبت شد که نشان داد دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در محلول بافر نیز مشابه محیط آبی در ناحیه ۲۹۰ نانومتر دارای یک نوار جذبی قوی است

کاتالیزگر) بعد از یک روز می باشد که پیشرفت قابل توجهی نداشته است. واکنش آب-کافت جزئی باعث تولید مقدار بسیار کمی محصول پارانیتروفنول می شود که این تغییر با جابجایی نوار جذبی ۲۹۰ نانومتر به اندازه ۴ واحد قابل مشاهده است (شکل ۶-ج). نتایج نشان دهنده این است که حضور چارچوبهای UiO-66(NH₂) و UiO-66 باعث تخریب و آبکافت شبه-عامل عصبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات می شود و در غیاب چارچوبهای فلز-آلی زیرکونیوم، دی-متیل-نیتروفنیل فسفات حتی پس از ۲۴ ساعت، بدون هیچ تغییری در آب باقی می ماند. می توان نتیجه گرفت که جابجایی ۴ واحدی نوار جذبی از ۲۹۰ نانومتر به ۲۹۴ نانومتر حاکی از آب-کافت بسیار ناچیز شبه-عامل عصبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در غیاب کاتالیزگرها می باشد. اما با حضور کاتالیزگرهای UiO-66 و UiO-66(NH₂) در مدت زمان بیشینه ۳ ساعت، واکنش به طور کامل پیش رفته و بخش زیادی از دی-متیل-نیتروفنیل فسفات تخریب شده است. همان طور که در اسناد علمی



شکل ۷. طیف فرابنفش-مرئی محلول ۵۰ ppm دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در بافر تریس (pH=۷) (الف)، طیف فرابنفش-مرئی واکنش آب-کافت پارانیتروفنیل فسفات در شرایط دمایی (ب)، تعادل نیتروفنول با نیترو فنوکساید (پ). طیف فرابنفش-مرئی واکنش آب-کافت دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در حضور UiO-66 (ت)، UiO-66(NH₂) (ث) و بدون حضور کاتالیزگر (ج).

می‌شود و به تدریج شدت پیدا می‌کند. تنها تفاوت اساسی استفاده از بافر با محیط آب مقطر، مربوط به عدم حذف نوار جذبی ۴۰۰ نانومتر ناشی از تبدیل پارانیتروفنول به گونه آنیونی پارانیتروفنوکساید می‌باشد که به دلیل قلیایی بودن ضعیف محیط بافر روی می‌دهد (شکل ۷-پ). نتیجه بسیار جالب است چرا که جاذب‌های $UiO-66$ و $UiO-66(NH_2)$ قادرند تخریب آب-کافتی شبه-عامل عصبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات را کاتالیز کنند. برای اطمینان از این‌که آیا تغییر pH محیط پیش برنده واکنش آب-کافت است یا فعالیت کاتالیزگری جاذب‌ها، پس از اتمام واکنش‌ها، pH مخلوط واکنش‌ها اندازه گیری شد، که مقدارهای ۶/۵، ۶/۴۵ و ۶/۳ به ترتیب برای واکنش شاهد، $UiO-66(NH_2)$ و $UiO-66$ به دست آمد. باتوجه به اینکه pH نهایی مربوط به واکنش شاهد (بافر بدون حضور جاذب) تفاوت چندانی با pH مربوط به مخلوط کاتالیزگرها ندارد، نمی‌توان آب-کافت دی-متیل-نیتروفنیل فسفات را ناشی از تغییر جزئی pH دانست، همان‌طور که در متون علمی توانمندی چارچوب‌های فلز-آلی زیرکونیوم در تخریب عوامل عصبی فسفره به طور کامل شناخته شده است [۱۷]. دلیل پایین آمدن pH مخلوط‌های نهایی نیز به ماهیت اسیدی کاتالیزگرها، محصولات واکنش آب-کافت (دی‌متیل فسفوریک اسید و پارانیتروفنول) و خود دی-متیل-نیتروفنیل فسفات برمی‌گردد.

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از محیط آبی، این فرضیه پیش آمد که محیط آلی و به ویژه حلال‌های آپروتیک مانند کلروفرم به دلیل نداشتن گروه نوکلئوفیل مثل OH- گزینه مناسب‌تری برای بررسی جذب دی-متیل-نیتروفنیل فسفات باشند. به همین دلیل از حلال‌های آلی متداول مثل متانول، اتانول و THF استفاده نگردید. بنابه تجربه به‌دست آمده، غلظت دی-متیل-نیتروفنیل فسفات ۵۰ ppm تعیین گردید. همان‌طور که طیف فرابنفش-مرئی نشان می‌دهد (شکل ۸-الف)، دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در حلال کلروفرم در ناحیه ۲۸۸ نانومتر یک نوار جذبی نشان می‌دهد و شدت آن در حدی است که بتوان از آن برای رسم نمودار استاندارد استفاده کرد. نکته قابل‌توجه این است که نوار جذبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در کلروفرم بدون هیچ نوع شانه اضافی ظاهر شده است در حالی‌که در محیط آبی یک شانه در ناحیه ۴۰۰ نانومتر برای آن مشاهده می‌شد. همان‌طور که پیش از این بحث شد، دلیل این شانه در محیط آبی، آب-کافت جزئی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در محیط آبی و تولید پارانیتروفنوکساید می‌باشد، که در کلروفرم بخاطر عدم آب-کافت این نوار مشاهده نمی‌شود. در ادامه، جهت مطالعه عملکرد $UiO-66$ و $UiO-66(NH_2)$ در جذب دی-متیل-نیتروفنیل فسفات آزمایش‌های لازم مشابه محیط آبی ترتیب انجام شد. به این منظور، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۵۰ ppm دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در کلروفرم به

(شکل ۷-الف). علاوه بر آن، دارای یک نوار جذبی ضعیف در ناحیه ۴۰۰ نانومتر است که برای شناسایی آن از آب-کافت پارانیتروفنیل فسفات در محیط قلیایی در شرایط دمایی کمک گرفته شد. پارانیتروفنیل فسفات یک ترکیب تجاری است که در طیف فرابنفش-مرئی با نوار جذبی قوی در ۳۱۵ نانومتر شناخته می‌شود (شکل ۷-ب). پس از آب-کافت (شرایط آب-کافت: ۸۰ درجه)، در اثر شکستن پیوند بین فسفر و اکسیژن فنولی این ترکیب، پارانیتروفنوکساید حاصل می‌شود که نوار جذبی آن در حوالی ۴۰۰ نانومتر ظاهر می‌شود. پس با در نظر گرفتن اندکی ناخالصی موجود در دی-متیل-نیتروفنیل فسفات و آب-کافت بسیار جزئی آن، حضور بسیار کم گونه پارانیتروفنول در محیط واکنش دور از انتظار نخواهد بود که با نوار جذبی در محدوده ۳۲۰-۳۱۰ نانومتر قابل تشخیص است (شکل ۶-ت و ث). از سوی دیگر، پارانیتروفنول در تعادل با گونه پروتون‌زدایی شده خود یعنی پارانیتروفنوکساید می‌باشد (شکل ۷-پ)، که این تعادل خود تحت تاثیر pH محیط بوده و در محیط اسیدی‌تر به سمت پارانیتروفنول با نوار جذبی ۳۱۵ نانومتر پیش می‌رود. این در حالی است که با افزایش pH محیط، تعادل به سمت تولید پارانیتروفنوکساید پیش می‌رود که دارای یک نوار جذبی در ۴۰۰ نانومتر است. پس به این دلیل که آب مقطر مورد استفاده در مرحله قبل کمی اسیدی بود (شکل ۶-الف و ب)، در طیف محلول دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در آب مقطر، شدت نوار جذبی ناحیه ۴۰۰ نانومتر بسیار ضعیف بود، درحالی‌که در محیط بافر تریس با pH برابر با ۷، همین نوار با شدت بیشتری مشاهده می‌شود. عدم کاهش شدت نوار ۲۹۰ نانومتر پس از ۲۴ ساعت در بافر، نشان‌گر این است که دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در بافر نیز پایدار بوده و غلظت آن حتی پس از ساعت‌ها حضور در بافر تحت تاثیر قرار نمی‌گیرد (شکل ۷-الف).

در محلول آبی، پس از اطمینان از ثابت‌ماندن غلظت دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در بافر، ظرفیت جذب $UiO-66$ و $UiO-66(NH_2)$ بررسی شد. به این منظور، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۵۰ ppm دی-متیل-نیتروفنیل فسفات به ظرف دارای ۲۰ میلی‌گرم از چارچوب‌های فلز-آلی افزوده شد و این دو مخلوط در کنار نمونه شاهد (بدون هیچ نوع جاذب در بافر) در دمای اتاق به‌هم زده شدند. در بازه‌های زمانی مختلف، بخشی از هر مخلوط برداشته شد و پس از جداسازی ذرات جاذب با سانتریفیوژ، غلظت دی-متیل-نیتروفنیل فسفات، با طیف سنجی فرابنفش-مرئی اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل ۷-ت و ث قابل مشاهده است نوار جذبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در بافر مشابه شرایط قبلی (آب مقطر) در حضور جاذب‌ها از همان ابتدا تغییر می‌کند، به این صورت که با گذر زمان از شدت نوار ۲۹۰ نانومتر کاسته شده و نوار جدیدی در ۳۲۰ ظاهر

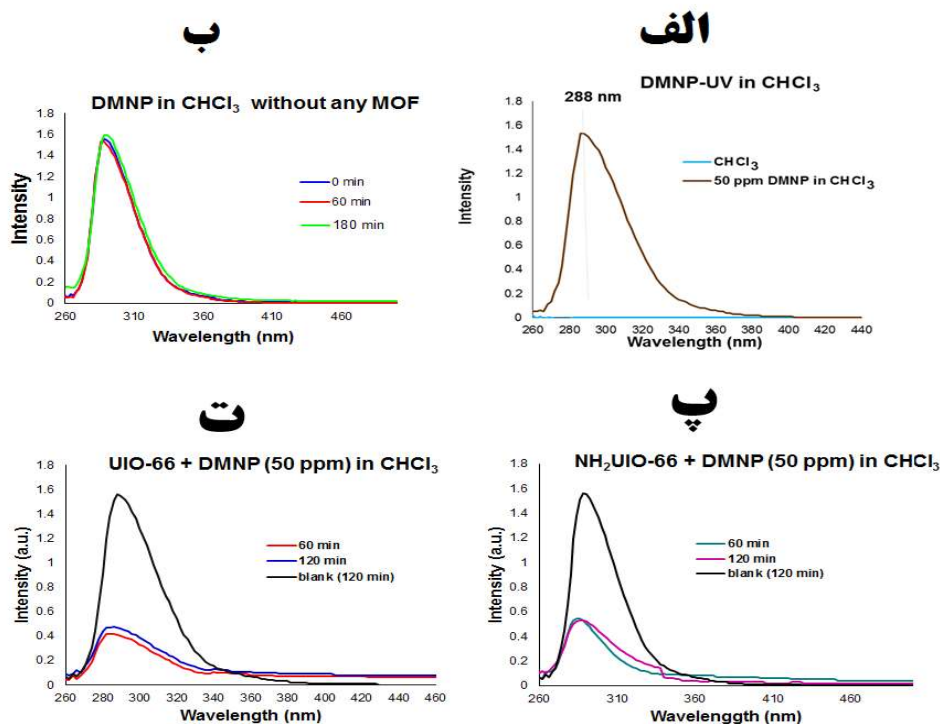
درصد حذف (R%) دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در زمان-های مشخص به ترتیب از رابطه‌های ۱ و ۲ محاسبه می‌شوند که در آن‌ها C_0 ، C_e و V به ترتیب بیانگر غلظت اولیه دی-متیل-نیتروفنیل فسفات برحسب ppm، مقدار تعادلی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات برحسب ppm، مقدار جذب برحسب میلی‌گرم و حجم محلول دی-متیل-نیتروفنیل فسفات برحسب میلی‌لیتر می‌باشند:

$$R\% = ((C_0 - C_e)/C_0) \times 100 \quad (1)$$

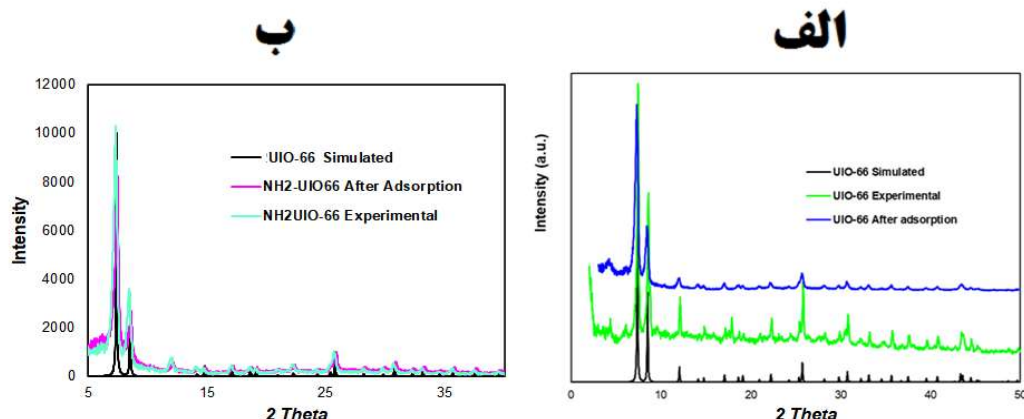
$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (2)$$

با توجه به رابطه‌های ۱ و ۲، میزان حذف برابر با ۷۶/۵ و ۶۶/۸ درصد به ترتیب برای UiO-66 و UiO-66(NH₂) محاسبه شد. همچنین در شرایط آزمایش به کار برده شده، مقدار ظرفیت جذب دی-متیل-نیتروفنیل فسفات برای UiO-66 و UiO-66(NH₂) به ترتیب برابر با ۹۵/۵ و ۸۳/۵ میلی-گرم بر گرم حاصل گردید. دلیل پایین بودن نسبی درصد حذف و ظرفیت جذب UiO-66(NH₂) نسبت به UiO-66 با پایین بودن میزان مساحت سطح ۹۶۳ مترمربع بر گرم نسبت به ۱۳۲۳ مترمربع بر گرم قابل توجیه است.

ظرف دارای ۲۰ میلی‌گرم از چارچوب‌های فلز-آلی افزوده شد و در کنار نمونه شاهد (بدون هیچ نوع جاذب) در دمای اتاق به هم زده شدند. مانند روش کار گفته شده در قبل، میزان دی-متیل-نیتروفنیل فسفات جذب شده با طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی اندازه‌گیری شد. طیف فرابنفش-مرئی مربوط به مخلوط دارای چارچوب‌های فلز-آلی پس از دو ساعت با نمونه شاهد در شکل ۸-ب و ت مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد شدت نوار جذبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در کلروفرم در حضور جاذب‌ها پس از یک ساعت به طور قابل توجهی کاهش پیدا می‌کند بدون اینکه مکان نوار جذبی تغییر کند. در حالی که، در طیف مربوط به واکنش شاهد (شکل ۸-ث) حتی پس از ۳ ساعت هیچ کاهش معنی‌داری در شدت نوار جذبی مشاهده نمی‌شود. این نتایج بیانگر جذب موثر ترکیب دی-متیل-نیتروفنیل فسفات با UiO-66 و UiO-66(NH₂) می‌باشد. می‌توان ادعا کرد که مشکل موجود در محیط آبی ناشی از آب-کافت و مبهم بودن این مسئله که چه مقدار از دی-متیل-نیتروفنیل فسفات آب-کافت شده و چه مقدار آن توسط جاذب‌ها جذب شده، در محیط آلی برطرف شده و هر گونه کاهش در شدت نوار جذبی را می‌توان به طور مستقیم به کارایی جاذب در جذب دی-متیل-نیتروفنیل فسفات ربط داد. ظرفیت جذب (Q_e) و



شکل ۸- طیف فرابنفش-مرئی محلول ۵۰ ppm ترکیب دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در کلروفرم (الف). طیف فرابنفش-مرئی فرایند جذب دی-متیل-نیتروفنیل فسفات در کلروفرم بدون حضور جاذب (ب)، در حضور UiO-66 (پ) و در حضور UiO-66(NH₂) (ث).



شکل ۵. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس جاذب‌های UiO-66 (الف) و UiO-66(NH₂) (ب) قبل و بعد از جذب.

مقابله با سلاح‌های شیمیایی باشند.

سپاسگزاری

از دانشگاه جامع امام حسین (ع)، جهت همکاری و ارائه امکانات پژوهشی جهت انجام این پروژه تقدیر و تشکر می‌کنیم.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، استان تهران، شهر تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تلفن:

مراجع

- [1] N.S. Bobbitt, M.L. Mendonca, A.J. Howarth, T. Islamoglu, J.T. Hupp, O.K. Farha, R.Q. Snurr, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 3357.
- [2] K.O. Kirlikovali, Z. Chen, T. Islamoglu, J.T. Hupp, O.K. Farha, ACS Appl. Mater. Interfaces 12 (2020) 14702.
- [3] T.L. Myers, D.L. Saunders, J.E. Szecsody, R.G. Tonkyn, K.-F. Mo, B.F. Cappello, C.A. Banach, C.G. Fraga, T.J. Johnson, Anal. Methods. 13 (2021) 3863.
- [4] D.T. Lee, J.D. Jamir, G.W. Peterson, G.N. Parsons, Matter. 2 (2020) 404.
- [5] J. Liu, A. Guðmundsson, J.-E. Bäckvall, Angew. Chem. Int. Ed. 60 (2021) 15686.
- [6] Y. Li, S. Han, Z. Li, Z. Liu, L. Liang, K. Yan, A. Zhu, J. Hazard. Mater. 424 (2022) 127536.
- [7] S.L. Giles, A. Sousa-Castillo, E.Y. Santiago, A.P. Purdy, M.A. Correa-Duarte, A.O. Govorov, O.A. Baturina, Colloid and Interface Science Communications. 41 (2021) 100362.
- [8] N.H. Le, Y. Han, H. Jung, J. Cho, J. Hazard. Mater. 379 (2019) 120830.
- [9] S. Popiel, J. Nawala, Enzyme Microb. Technol. 53

برای بررسی پایداری جاذب بعد از فرآیند جذب، از روش پراش پرتو ایکس استفاده گردید (شکل ۹). همان‌طور که در شکل مشخص است، عدم تغییر موقعیت پیک‌ها یا عدم کاهش قابل ملاحظه در شدت آن‌ها نشان‌دهنده پایداری جاذب‌های UiO-66 و UiO-66(NH₂) پس از جذب می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه، در این مطالعه دو چارچوب فلز-آلی UiO-66 و UiO-66(NH₂) سنتز و به کمک روش‌های طیف-سنجی زیرقرمز، پراش پرتو ایکس و جذب و واجذب نیتروژن شناسایی شدند. برای مطالعه توانایی جذب این جاذب‌ها برای مقابله با عوامل عصبی فسفره، شبه-عامل عصبی دی-متیل-نیتروفنیل فسفات به عنوان الگوی جایگزین سنتز و پس از شناسایی با طیف-سنجی‌های زیرقرمز، رزونانس مغناطیس هسته و فراینفش-مرئی، استفاده گردید. نتایج به طور جالب توجهی نشان داد که UiO-66 و توانایی بسیار بالایی در تخریب کاتالیزوری شبه عامل دی-متیل-نیتروفنیل فسفات از طریق آب-کافت پیوند فسفر-اکسیژن در هر دو محیط آب مقطر و بافر با pH ۷ دارا می‌باشند. جالب‌تر اینکه سرعت واکنش آب-کافت در UiO-66(NH₂) مقایسه با واکنش شاهد به مراتب بیشتر است. همچنین جذب دی-متیل-نیتروفنیل فسفات از محیط آلی نیز بررسی شد که نتایج نشان داد که مقدارهای درصد حذف (R%) به‌دست آمده برای جاذب‌های UiO-66 و UiO-66(NH₂) به ترتیب برابر با ۷۶/۵ و ۶۶/۸ درصد در ۵۰ میلی‌لیتر محلول دی-متیل-نیتروفنیل فسفات با غلظت ۵۰ ppm می‌باشد. این نتایج حاکی از کارایی بالای این جاذب‌ها در حذف عوامل عصبی از محیط است. همچنین پایداری و قابلیت بازیابی جاذب‌ها پس از فرآیند جذب با استفاده از روش پراش پرتو ایکس پودری تایید شد که نشان داد چارچوب‌های فلز-آلی برپایه زیرکونیوم می‌توانند مواد بسیار امیدبخشی در کاربردهای مربوط به

- [27] A. Muller, P. Kogerler, A.W.M. Dress, *Coord. Chem. Rev.* 222 (2001) 193.
- [28] A. Muller, S.K. Das, V.P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bogge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1187.
- [29] A. Rezaeifard, R. Haddad, M. Jafarpour, M. Hakimi, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10036.
- [30] A. Rezaeifard, R. Haddad, M. Jafarpour, M. Hakimi, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2 (2014) 942.
- [31] A. Enferadi-Kerenkan, T.O. Do, S. Kaliaguine, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 2257.
- [32] J.S. Im, S.J. Park, T. Kim, Y.S. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 3382.
- [33] G.Y. Oh, Y.W. Ju, H.R. Jung, W.J. Lee, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 81 (2008) 211.
- [34] C. Tekmen, Y. Tsunekawa, H. Nakanishi, *J. Mater. Process. Technol.* 210 (2010) 451.
- [35] N. Janthana, P. Winita, W. Patnarin, *Chem. Engin. Sci.* 193 (2019) 230.
- [36] G. Zhai, Q. Fan, Y. Tang, Y. Zhang, D. Pan, Z. Qin, *Thin Solid Films.* 519 (2010) 169.
- [37] W. Pan, S.L. Yang, G. Li, J.M. Jiang, *European Polymer J.* 41 (2005) 2127.
- [38] F. Raeesi, M. Nouri, A.K. Haghi, *e-Polymers.* 114 (2009) 1.
- [39] D. Zhang, A.B. Karki, D. Rutman, D.P. Young, A. Wang, D. Cocke, T.H. Ho, Z. Guo, *Polymer.* 50 (2009) 4189.
- [40] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 3359.
- (2013) 295.
- [10] G.W. Wagner, O.B. Koper, E. Lucas, S. Decker, K. J. Klabunde, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 5118.
- [11] K.H. Wu, P.Y. Yu, C.C. Yang, G. P. Wang, C.M. Chao, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1411.
- [12] C. Buru, J. Lyu, J. Liu, O. Farha, *Frontiers in Materials.* 6 (2019).
- [13] F. Carniato, C. Bisio, R. Psaro, L. Marchese, M. Guidotti, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 10095.
- [14] J. Dong, J. Hu, Y. Chi, Z. Lin, B. Zou, S. Yang, C. L. Hill, C.A. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 129 (2017) 4544.
- [15] X. Li, J. Dong, H. Liu, X. Sun, Y. Chi, C. Hu, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 994.
- [16] A.D. Giannakoudakisa, J. Colón-Ortizb, J. Landersb, S. Muralib, M. Florenta, A.V. Neimark, T.J. Bandosz, *Applied Surface Science.* 467-468 (2019) 428.
- [17] X. Zhang, Y. Li, Y. Li, S. Wang, X. Wang, *ACS Applied Nano Mater.* 11 (2019) 6971.
- [18] J. Dong, J.F. Hu, Y.N. Chi, Z.G. Lin, B. Zou, S. Yang, C.L. Hill, C.W. Hu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 56 (2017) 4473.
- [19] A. Marques, M. Marin, M.-F. Ruasse, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 7588.
- [20] F. Carniato, C. Bisio, R. Psaro, L. Marchese, M. Guidotti, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 10095.
- [21] C.T. Buru, M.C. Wasson, O.K. Farha, *ACS Applied Nano Mater.* 3 (2020) 658.
- [22] S.R. Livingston, C.C. Landry, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13214.
- [23] E. Boring, Y.V. Geletii, C.L. Hill, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 176 (2001) 49.
- [24] R.D. Gall, M. Faraj, C.L. Hill, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5015.
- [25] R.D. Gall, C.L. Hill, J.E. Walker, *J. Catal.* 159 (1996) 473.
- [26] A. Muller, E. Krickemeyer, H. Bogge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 3359.