

بررسی اثر نوع حلال، ترکیب نمک فلز مرکزی و تیمار گرمایی بر محتوای آلی، بازده و قدرت کنوردینه‌شدن در چارچوب‌های فلز-آلی بر پایه منیزیم با استفاده از آنالیز عنصری و طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری

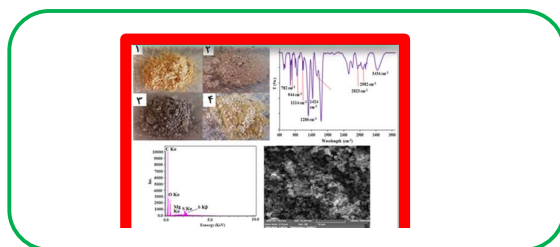
سعیدرضا هرمزی جنگی و مرتضی آخوند*

آزمایشگاه پروفیسور معصومی، بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

تاریخ دریافت: ۲۵ تیر، ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۲ مرداد، ۱۴۰۱

چکیده: در بررسی حاضر اثر نوع حلال، ترکیب نمک فلز مرکزی و تیمار گرمایی بر بازده و قدرت کنوردینه‌شدن و محتوای آلی چارچوب‌های فلز-آلی پایه منیزیم با آنالیز عنصری و طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری بررسی گردیده است. چارچوب‌های فلز-آلی مختلف با استفاده از نمک‌های مختلف فلز مرکزی و نیز حلال‌های مختلف سنتز شدند. تشکیل چارچوب‌های فلز-آلی با طیف‌سنجی‌های زیر قرمز تبدیل فوری و فرابنفش-مرئی، تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس تایید گردید. محتوای آلی نمونه‌های سنتزی با آنالیز عنصری تعیین گردید. نتایج نشان داد که محتوای آلی چارچوب‌های فلز-آلی وابسته به حلال و تیمار گرمایی ولی مستقل از نوع نمک فلز مرکزی می‌باشد. با طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری قدرت کنوردینه‌شدن Mg-O تشکیل‌شده بررسی و مقایسه گردید. نتایج نشان داد که نوع حلال و ترکیب نمک فلز به طور معناداری بر بازده و قدرت پیوند کنوردیناسیون Mg-O تاثیرگذار است. نمک‌های فلزی و حلال‌هایی که قابلیت رقابت در فرآیند کنوردینه‌شدن را ندارند، بازده را افزایش می‌دهند. پیوند تشکیل شده در حلال اپروتیک به واسطه نقش آن در تثبیت مواد واسطه فرآیند کنوردینه‌شدن قوی‌تر از حلال پروتیک ارزیابی گردید. تیمار گرمایی محتوای آلی چارچوب‌های فلز-آلی را از طریق حذف حلال کنوردینه‌شده کم می‌کند و نیز منجر به وقوع درجاتی از دیمزشدن دوباره لیگاند می‌شود. این یافته‌ها می‌تواند دروازه‌ای جدید را در مهندسی چارچوب‌های فلز-آلی باز کند.

کلید واژه: چارچوب فلز-آلی، بازده کنوردینه‌شدن، طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری، حلال کنوردینه‌شونده



۱- مقدمه

سنتز می‌باشد [۲ و ۴]. در طراحی چارچوب‌های فلز-آلی، هدف اصلی بهینه‌سازی شرایط واکنشی است که باعث تشکیل شبکه آلی-معدنی بدون تجزیه پیوند آلی می‌شود [۲]. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که دمای محیط واکنش یکی از مهم‌ترین سنج‌ها در طراحی چارچوب‌های فلز-آلی است [۲، ۵ و ۶]. تاکنون، روش‌های مختلفی برای سنتز چارچوب‌های فلز-آلی مختلف طراحی شده است، به‌عنوان نمونه، واکنش‌های حلال‌گرمایی [۵]، فرآیندهای غیر-حلال‌گرمایی [۷-۱۱]، روش رسوب‌دهی مستقیم [۱۲ و

چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) دسته‌ای از مواد متخلخل هستند که از اتصال هسته‌های معدنی (فلز) با لیگاندهای آلی برای تشکیل شبکه‌های گسترده یک‌بعدی، دوبعدی یا سه‌بعدی ایجاد می‌شوند [۱-۳]. در حال حاضر، پژوهش‌ها بر روی چارچوب‌های فلز-آلی شامل (الف) سنتز (طراحی) و توصیف چارچوب‌های فلز-آلی جدید، (ب) کاربردهای چارچوب‌های فلز-آلی سنتز شده قبلی و (ج) بررسی عامل‌های تاثیرگذار بر فرآیند کنوردینه‌شدن و بازده

مربی، تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس تایید گردید. محتوای آلی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از آنالیز عنصری تعیین گردید. پس از آن با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، قدرت پیوند کئوردیناسیون Mg-O تشکیل‌شده بررسی و با هم مقایسه گردید و بازده سنتز با روش وزن‌سنجی تخمین زده شد. از دید نویسندگان مطالعه‌ی حاضر می‌تواند دروازه‌ای جدید را در مهندسی چارچوب‌های فلز-آلی باز کند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید، منیزیم کلرید شش‌آبه، منیزیم استات، متانول، و دی‌متیل سولفوکسید از شرکت مرک و آب بدون یون از شرکت زلال طب شیمی تهیه شدند. تمامی مواد تهیه شده در درجه‌ی تجزیه‌ای خریداری شده‌اند.

۲-۲- دستگاه‌ها

طیف زیرقرمز لیگاند و چارچوب فلز آلی با استفاده از یک طیف‌سنج زیر قرمز تبدیل فوریه مدل اسپکتروم RXI ساخت شرکت پرکین-المر مجهز به پنجره‌های سلولی دایره‌ای CaF_2 ثبت شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی طیف پراش انرژی پرتو ایکس چارچوب فلز-آلی سنتز شده به ترتیب با دستگاه تسکن-وگا ۳ (جمهوری چک) و میکروسکوپ الکترونی میرا ۳-تسکن برای بررسی ریخت و ترکیب عنصری آن ثبت شدند. رفتار جذبی چارچوب فلز-آلی و لیگاند آزاد با استفاده از یک طیف‌سنج فرابنفش-مرئی مدل اولتراسپیک ۴۰۰۰ ساخت شرکت فارماسیا بیوتک بررسی شد. آنالیز عنصری نمونه‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری ترموفینیگان ۱۱۱۲ انجام پذیرفت.

۲-۳- سنتز چارچوب‌های فلز-آلی زیست‌فعال پایه منیزیم

چارچوب‌های فلز-آلی مختلف با استفاده از نمک‌های مختلف فلز مرکزی و نیز حلال‌های مختلف با استفاده از روش بازروانی حلال به عنوان یک فرآیند ساده و کارآمد در دمای نسبتاً کم با استفاده از ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید به عنوان لیگاند کئوردینه‌شونده سنتز شدند. در ادامه ریز سنتز نمونه‌های آماده شده در مطالعه حاضر (نمونه‌های ۴-۱) آورده شده است.

۲-۳-۱- سنتز Mg-MOF با استفاده از منیزیم استات

در حلال DMSO (نمونه ۱). برای دستیابی به دلایل کافی و منطقی در مورد اهمیت ترکیب (نوع) نمک فلزی بر بازده تشکیل چارچوب فلز-آلی، سنتز چارچوب فلز-آلی نیز با استفاده از منیزیم استات به عنوان نمک فلز انجام شد. برای انجام این کار، ۴۱۳/۰ میلی‌گرم ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید در ۱۲/۰ میلی‌لیتر دی-متیل سولفوکسید حل و سپس

۱۳] و روش بازروانی حلال توسعه داده شده‌اند. در روش حلال‌گرمایی، فرآیند سنتز در یک ظرف دربسته مانند اتوکلاو انجام می‌شود و دمای واکنش بالاتر از نقطه‌ی جوش حلال واکنش است [۲ و ۷]. درحالی‌که سنتز غیر-حلال-گرمایی با شرایط ساده در نقطه‌ی جوش یا کمتر از نقطه‌ی حلال انجام می‌گردند [۱۰]. باین‌حال، تعدادی از چارچوب‌های فلز-آلی در دمای اتاق سنتز شده‌اند، به عنوان نمونه، MOF-5 [۲] و HKUST-1 [۱۲] که در دمای اتاق سنتز گردیده‌اند، ساخت در این شرایط به واکنش رسوبگیری مستقیم [۲] معروف است. گفتنی است که برخی از مسیرهای سنتزی دیگر مانند سنتز الکتروشیمیایی [۱۴]، سنتز به کمک تابش ریز موج [۱۵]، مکانیکی-شیمیایی [۱۶]، صوت‌شیمیایی [۱۷] و سنتز صوت-شیمیایی-حلال‌گرمایی [۱۸] نیز برای سنتز چارچوب‌های فلز-آلی استفاده شده‌اند. از بین روش‌های مختلف سنتزی گفته شده، روش بازروانی حلال به عنوان یک روش ساده در ساخت چارچوب‌های فلز-آلی بسیار کارآمد ظاهر شده است. چارچوب‌های فلز-آلی توسعه‌یافته برای کاربردهای گسترده‌ای از جمله سرعت بخشیدن به واکنش‌های شیمیایی، جداسازی و ذخیره‌سازی گاز [۱۹]، انتقال دارو [۱۳] و همچنین تثبیت آنزیم [۲۵-۲۰] به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان از جمله حفره‌های قابل‌تنظیم، تخلخل بالا و سطح فوق‌العاده زیاد مناسب هستند. بنابراین سنتز چارچوب‌های فلز-آلی با بازده بالا و قدرت کئوردینه‌شدن بیشتر به همراه زیست‌سازگاری می‌تواند بسیار حائز اهمیت باشد. بدین منظور، باید عوامل تأثیرگذار بر بازده و قدرت کئوردینه‌شدن و نیز محتوای آلی چارچوب‌های فلز-آلی بررسی و مشخصه‌یابی شوند. در حال حاضر در پیشینه‌ی این گونه بررسی‌ها، اثر دما، نسبت لیگاند به فلز، pH محیط واکنش، نسبت حلال به لیگاند و غیره در بازده کئوردینه‌شدن مورد بررسی قرار گرفته است [۲۶]. باین‌حال مطابق با بهترین دانش ما، در حال حاضر هیچ مطالعه‌ای مبنی بر بررسی اثر نوع حلال، ترکیب نمک فلز مرکزی و تیمار گرمایی بر محتوای آلی، بازده و قدرت کئوردینه‌شدن چارچوب‌های فلز-آلی گزارش نشده است. بنابراین در مطالعه‌ی حاضر، به اثر نوع حلال، ترکیب نمک فلز مرکزی و تیمار گرمایی بر بازده و قدرت کئوردینه‌شدن و محتوای آلی چارچوب‌های فلز-آلی پایه منیزیم با استفاده از آنالیز عنصری و طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه پرداخته شده است. بدین منظور، چارچوب‌های فلز-آلی مختلف با استفاده از نمک‌های مختلف از فلز مرکزی و نیز حلال‌های مختلف با استفاده از روش بازروانی حلال به عنوان یک فرآیند ساده و کارآمد با استفاده از ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید به عنوان لیگاند کئوردینه‌شونده سنتز شدند. تشکیل چارچوب فلز-آلی با استفاده از طیف‌سنجی‌های زیر قرمز تبدیل فوریه و فرابنفش

دانه‌های اولیه چارچوب فلز-آلی حاصل از جذب منیزیم بر روی سطح لیگاند از طریق برهمکنش الکترواستاتیک یا فلز-ابر π تولید شود. رنگ مخلوط واکنش پس از ۵ دقیقه هم‌زدن از قهوه‌ای روشن به بلوند نسکافه‌ای تغییر یافت. پس از آن که تشکیل دانه‌های کلونیدی بلوند نسکافه‌ای چارچوب فلز-آلی آغاز شد، فرآیند به مدت ۵ ساعت پیگیری شد تا واکنش کامل شود. قابل توجه است که برای جلوگیری از تبخیر مخلوط، واکنش در یک ظرف دربسته انجام شد. سپس، دانه‌های اولیه چارچوب فلز-آلی به یک بالن ته‌گرد منتقل و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شدند. پس از این مدت، چارچوب فلز-آلی خاکستری رنگ (نگاه کنید به شکل ۶) جمع‌آوری، پنج بار با آب بدون یون شسته و حدود ۱۰ ساعت در دمای محیط خشک شد.

۳-۳-۴- سنتز Mg-MOF با استفاده از منیزیم کلرید در حلال DMSO (نمونه ۴). برای انجام این کار، ۴۰۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید (۴۰۰/۱ میلی‌گرم) به ۱۲ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل سولفوکسید و به دنبال آن ۴۸۸/۰ میلی‌گرم $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ افزوده شد. مخلوط واکنش در دمای اتاق به مدت ۵ ساعت هم‌زده شد. پس از آن، محلول شفاف زرد روشن به دست آمده به سامانه بازروانی حلال منتقل و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت حدود ۲۴ ساعت حرارت داده شد. رنگ مخلوط پس از این مدت از زرد روشن به قهوه‌ای روشن تغییر یافت. سپس مخلوط تا دمای اتاق سرد شد و پودر سفید چارچوب فلز-آلی (نگاه کنید به شکل ۶) با سانتریفیوژ جمع‌آوری، ۱۰ بار با آب بدون یون شسته و در دمای محیط خشک شد. بازده واکنش حدود ۶۶/۵ درصد (بر اساس ۴۰۱-بنزن دی-کربوکسیلیک اسید) محاسبه شد.

۳-نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصه چارچوب فلز-آلی سنتز شده

برای تایید نهایی تشکیل پیوند کنوردیناسیونی Mg-O و سنتز موفقیت‌آمیز چارچوب فلز-آلی پایه منیزیم، نمونه ۱ که بیشترین محتوای آلی و قوی‌ترین پیوندهای کنوردیناسیون را دارا بود برای مشخصه‌یابی چارچوب فلز-آلی سنتزی پایه منیزیم انتخاب و با طیف‌سنجی‌های زیرقرمز تبدیل فوریه و فرابنفش-مرئی، تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس تایید گردید. محتوای آلی نمونه‌های سنتزی با آنالیز عنصری تعیین گردید.

تشکیل پیوند Mg-O در چارچوب فلز-آلی با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه بررسی شد [۲۶]. در این راستا، طیف‌های زیرقرمز لیگاند آزاد و چارچوب فلز-آلی ثبت گردید، نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به طیف زیرقرمز لیگاند آزاد، نوارهای ارتعاشی در ۷۸۲ و ۱۴۲۶ سانتی‌متر معکوس به ترتیب مربوط به

۴۰۰/۰ میلی‌گرم $Mg(CH_3COO)_2$ به آن افزوده شد. محلول به دست آمده در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت به هم زده شد تا رنگ مخلوط واکنش از قهوه‌ای ناهمگن به محلول سیاه تیره‌ی همگن تغییر یافت، پس از این مشاهده، هم-متوقف شد و مخلوط تا دمای محیط خنک شد. پس از آن، مخلوط واکنش به یک بالن ته‌گرد منتقل و بازروانی حلال در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. محلول سیاه تیره پس از ۷ ساعت (در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) به محلول زرد شفاف تبدیل شد و تشکیل دانه‌های چارچوب فلز-آلی پس از حدود ۱۰ ساعت شروع شد. بازروانی حلال حدود ۲۴ ساعت ادامه یافت تا رسوب ذرات چارچوب فلز-آلی زرد رنگ کامل شود. پس از آن، چارچوب فلز-آلی با سانتریفیوژ (۳۰ دقیقه) جمع‌آوری، ۵ بار با آب بدون یون شسته و سپس به مدت ۲۰ ساعت در دمای محیط خشک شد. این چارچوب فلز-آلی زرد رنگ ساخته شده "نمونه ۱" نام گرفت (نگاه کنید به شکل ۶).

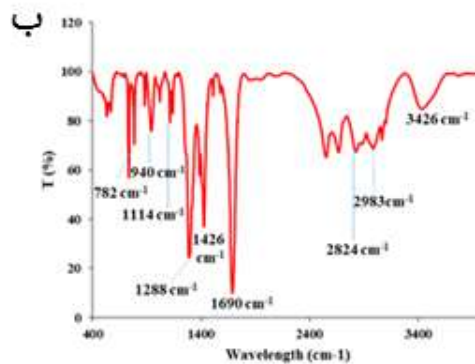
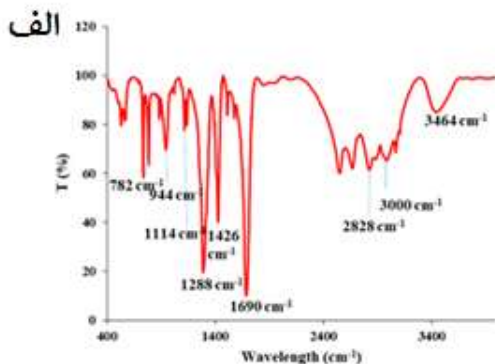
۳-۲- تیمار گرمایی چارچوب فلز-آلی تهیه‌شده (نمونه ۲). با توجه به برخی چالش‌های زیستی نامطلوب مانند کنوردینه-شدن حلال‌هایی مانند دی-متیل سولفوکسید در ساختار چارچوب فلز-آلی یا به دام افتادن آن در حفره‌های چارچوب فلز-آلی در طول فرآیند سنتز، سعی شد این حلال با تیمار گرمایی پس از سنتز از ساختار چارچوب فلز-آلی حذف شود. برای انجام این کار، ۵۰ میلی‌گرم از نمونه ۱، به خوبی پودر و سپس به یک بشر ۲۰ میلی‌لیتری منتقل شد. پودر حاصل در ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد (۴۰ درجه سانتی‌گراد بالاتر از نقطه جوش دی-متیل سولفوکسید) تیمار شد. فرآیند گرمایش به مدت ۱۷ ساعت دنبال شد. سپس، چارچوب فلز-آلی تیمار شده در دمای اتاق خنک شد. برای محاسبه از دست دادن جرم، چارچوب فلز-آلی وزن شد. قابل توجه است که رنگ "نمونه ۱" پس از عملیات گرمایی از زرد به بژ تغییر یافت (نگاه کنید به شکل ۶).

۳-۳-۲- سنتز Mg-MOF با استفاده از منیزیم استات در حلال MeOH/H₂O (نمونه ۳). به منظور بررسی اثر نوع حلال در بازده تشکیل Mg-O، سنتز چارچوب فلز-آلی در یک حلال متفاوت علاوه بر دی-متیل سولفوکسید انجام شد. برای انتخاب یک حلال مناسب، محیط‌های واکنش برای سنتز کنوردیناسیونی مبتنی بر عامل‌های کربوکسیلیک در گزارش‌های علمی بررسی و $MeOH/H_2O$ (50 V/V%) به عنوان حلال واکنش انتخاب گردید. برای تهیه چارچوب فلز-آلی در این محیط، ۱۰۰/۰ میلی‌گرم ۴۰۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید به ۴/۰ میلی‌لیتر $MeOH/H_2O$ (50 V/V%) افزوده و سپس ۴۰/۰ میلی‌گرم منیزیم استات در محلول بالا حل شد. سپس مخلوط واکنش در دمای محیط به مدت ۵ ساعت هم زده شد تا

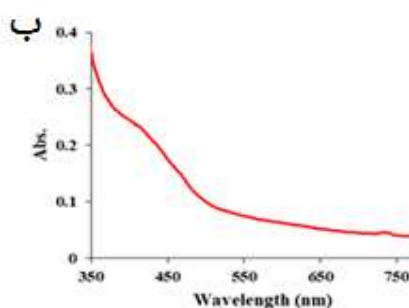
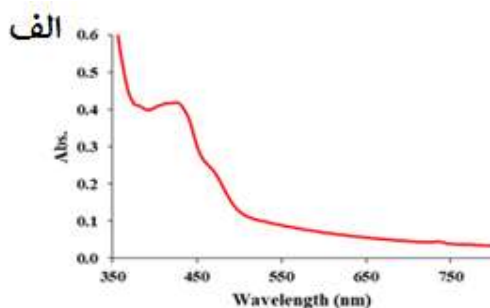
تغییر یافتند. به علاوه جابه‌جایی نوارهای موجود در ۳۰۰۰ و ۳۴۶۴ سانتی‌متر معکوس به ترتیب به ۲۹۸۳ و ۳۴۲۶ سانتی‌متر معکوس در ساختار چارچوب فلز-آلی، کنوردینه شدن $Mg(II)$ به $O-H$ گروه‌های کربوکسیلیک لیگاند را نشان می‌دهد. به‌طورکلی، بر اساس این روش، می‌توان نتیجه گرفت که پیوندهای کنوردیناسیون چارچوب فلز-آلی با استفاده از این روش توسعه‌یافته با موفقیت تشکیل شده‌اند.

تشکیل موفقیت‌آمیز پیوند کنوردیناسیونی $Mg-O$ را می‌توان با بررسی رفتار جذبی لیگاند آزاد و چارچوب فلز-آلی حاصل نیز اثبات کرد [۲۶]. در این راستا، طیف فرابنفش-مرئی لیگاند آزاد و چارچوب فلز-آلی ثبت شد (شکل ۲). لیگاند آزاد یک پیک جذبی بین ۳۸۶-۳۵۰ نانومتر با قله در ۴۲۷ نانومتر مربوط به انتقال π به π^* نشان داد. با این حال، پس از تشکیل چارچوب فلز-آلی، شکل پیک تغییر کرد. چارچوب فلز-آلی یک شانه‌ی نوار جذبی بین ۵۵۰-۳۵۰ نانومتر به مرکزی ۴۰۰ نانومتر را نشان داد. تغییر طول موج جذب بیشینه (λ_{max}) لیگاند به طول موج‌های پایین‌تر (از ۴۲۷ نانومتر به ۴۰۰ نانومتر جابه‌جا شده) به تشکیل پیوند کنوردیناسیون با یون‌های $Mg(II)$ در ساختار چارچوب فلز-آلی مربوط می‌شود.

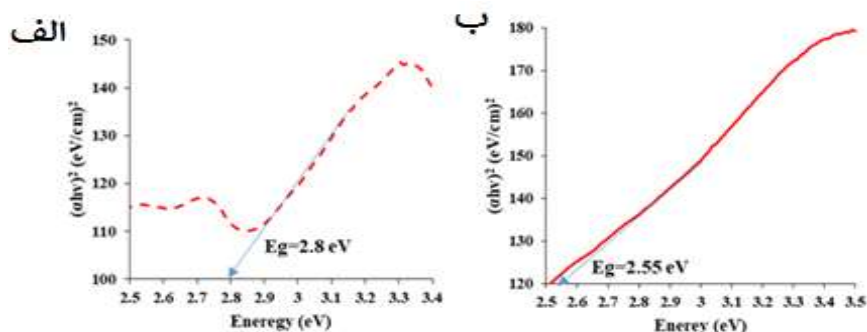
$C-H$ خارج از صفحه و $C-C$ در حلقه آروماتیک است. نوار موجود در ۹۴۴ سانتی‌متر معکوس به ارتعاش‌های خمشی $O-H$ اسیدهای کربوکسیلیک نسبت داده می‌شود و نوارهای جذبی در ۱۱۱۴ و ۱۲۸۸ سانتی‌متر معکوس به ارتعاش‌های کششی $C-O$ گروه‌های کربوکسیلیک لیگاند اختصاص داده می‌شوند. علاوه بر این، ارتعاش‌های واقع در ۲۸۲۸ و ۳۰۰۰ سانتی‌متر معکوس مربوط به $O-H$ دیمرهای کربوکسیلیک اسید است. نوارهای موجود در ۱۶۹۰ و ۳۴۶۴ سانتی‌متر معکوس را می‌توان به ترتیب به $C=O$ دیمرهای کربوکسیلیک اسید و گروه $O-H$ نسبت داد. با این حال، پس از تشکیل پیوند کنوردیناسیونی $Mg-O$ ، ارتعاش خمشی $O-H$ از ۹۴۴ سانتی‌متر معکوس به ۹۴۰ سانتی‌متر معکوس در چارچوب فلز-آلی جابه‌جا شد. همچنین، شدت ارتعاش‌های مربوط به بسامد کششی $C-O$ اسیدهای کربوکسیلیک در ۱۱۱۴ و ۱۲۸۸ سانتی‌متر معکوس در مقایسه با لیگاند آزاد اندکی کاهش داشتند که نشان دهنده‌ی سنتر موفق چارچوب فلز-آلی بود. نوار ارتعاشی $C=O$ تحت تأثیر تشکیل چارچوب فلز-آلی قرار نگرفت و چنین برداشت می‌شود که گروه‌های کربونیل لیگاند مسئول کنوردینه شدن فلز در ساختار چارچوب فلز-آلی نیستند در حالی که نوارهای مربوط به گروه $O-H$ از ۲۸۲۸ سانتی‌متر معکوس به ۲۸۲۴ سانتی‌متر معکوس



شکل ۱. طیف زیرقرمز (الف) ۴،۱-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک اسید و (ب) چارچوب آلی فلزی سنتز شده بر پایه منیزیم.



شکل ۲. طیف جذبی مرئی-فرابنفش (الف) ۴،۱-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک اسید و (ب) چارچوب آلی فلزی سنتز شده پایه منیزیم.



شکل ۳. نمودار تاک برای تخمین شکاف نوار (الف) ۴،۱-بزن دی کربوکسیلیک اسید و (ب) چارچوب فلز-آلی سنتز شده.

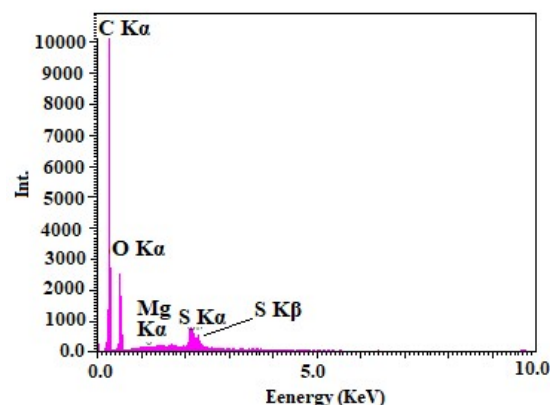
اندازه و ریخت چارچوب فلز-آلی آماده شده با استفاده از روش تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۱ در شکل ۵ (الف) نشان داده شده است، همان طور که مشاهده می شود. ساختار چارچوب فلز-آلی تقریباً یکنواخت بوده و اندازه کوچکی دارد. با این حال، برای بررسی دقیق تر اندازه چارچوب فلز-آلی، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با نرم افزار /یمیج جی تحلیل شد و هیستوگرام بسامد ذرات (%) در مقابل قطر ذرات (μm) رسم شد (شکل ۵ (ب)). همان طور که در این شکل نشان داده شده است، چارچوب فلز-آلی دارای توزیع اندازه ی بین ۱/۷۸-۰/۲۳ میکرومتر با اندازه ی متوسط ۱ و میانه ۰/۹۴ میکرومتر است.

۲-۳- اثر نوع حلال و ترکیب نمک فلز مرکزی بر بازده تشکیل پیوندهای کنوردیناسیون

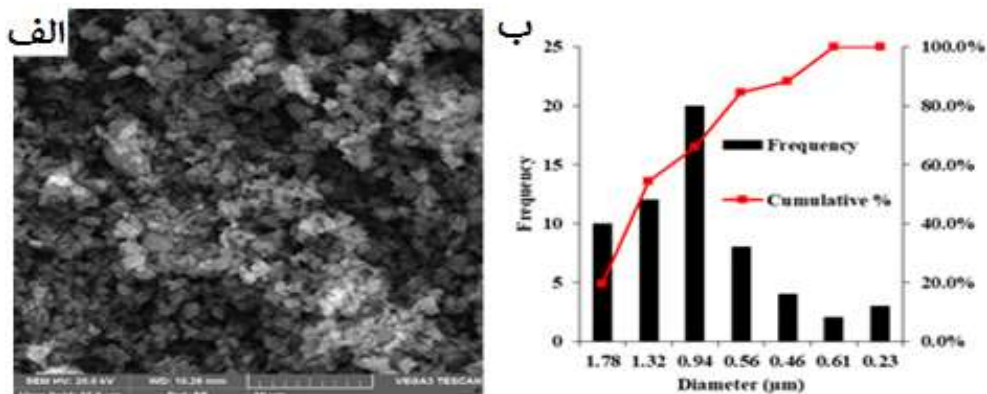
بازده تشکیل پیوندهای کنوردیناسیون در چارچوب فلز-آلی، (Mg-OOC)، بر اساس مقدار اولیه لیگاند ۴،۱-بزن-دی کربوکسیلیک اسید محاسبه شد. جدول ۱ بازده واکنش را برای نمونه های مختلف نشان می دهد. همان طور که در جدول نشان داده شده است، نمونه ۴ (نمک فلز مرکزی: منیزیم کلرید، حلال: دی متیل سولفوکسید) بالاترین بازده تولید چارچوب فلز-آلی را (حدود ۶۶/۵ درصد) نشان می دهد در حالی که کمترین بازده مربوط به نمونه ۱ (نمک فلز مرکزی: منیزیم استات، حلال: دی متیل سولفوکسید) با مقدار حدود ۴۶ درصد است. به بیان دیگر، بازده نمونه ۴ حدود ۲۰ درصد بیشتر از نمونه ۱ است که حاکی از اثر معنی دار نمک فلز مرکزی در بازده کنوردینه شدن می باشد. به نظر می رسد رقابت آنیون همراه منیزیم استات با ۴،۱-بزن دی کربوکسیلیک اسید در طی تشکیل چارچوب فلز-آلی عامل کاهش تشکیل پیوند کنوردیناسیونی Mg-O و در نتیجه کاهش بازده سنتز نمونه ۱ باشد. در حالی که آنیون همراه در منیزیم کلرید هیچ اثر رقابتی را نشان نمی دهد. این اثر رقابتی زیاد استات با لیگاند آلی ممکن است با بحث زیر توضیح داده شود.

پذیرفته شده است که وقتی یک فلز به یک اسکلت آلی متصل می شود، شکاف نوار نوری به دلیل رسانایی یون های فلزی کاهش می یابد. از این رو، تغییرات شکاف نوار نوری را می توان برای اثبات سنتز چارچوب فلز-آلی استفاده کرد. در این راستا، نمودارهای تاک لیگاند آزاد و چارچوب فلز-آلی رسم و شکاف نوار آنها از منحنی های به دست آمده محاسبه شد (شکل ۳). همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، شکاف نوار لیگاند آزاد از ۲/۸ الکترون ولت به ۲/۵ الکترون ولت پس از کوردیناسون آن به یون های Mg(II) در اسکلت چارچوب فلز-آلی کاهش یافته است، که شکل گیری موفقیت آمیز چارچوب را نشان می دهد.

ترکیب عنصری چارچوب فلز-آلی آماده شده با استفاده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (شکل ۴) ارزیابی شد. همان طور که نشان داده شده است، در طیف پراش انرژی پرتو ایکس نمونه ی سنتز شده، وجود عناصر اکسیژن، کربن و منیزیم تشکیل موفقیت آمیز پیوند کنوردیناسیونی Mg-O را نشان می دهد. گفتنی است که حضور عنصر گوگرد در طیف مربوط به چارچوب فلز-آلی را می توان به کنوردینه شدن حلال دی متیل سولفوکسید در طول سنتز چارچوب فلز-آلی نسبت داد.



شکل ۴. طیف پراش انرژی پرتو ایکس چارچوب فلز-آلی سنتز شده در حلال دی متیل سولفوکسید.

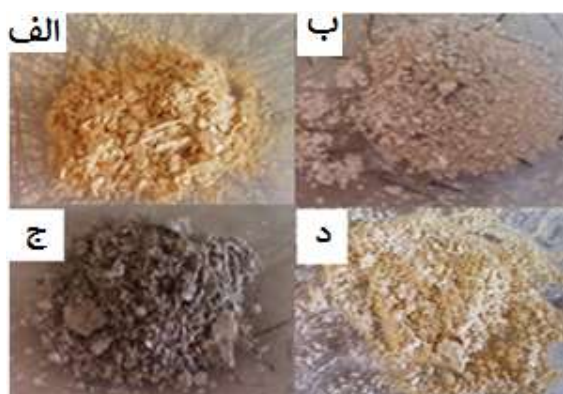


شکل ۵. (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (ب) هیستوگرام توزیع اندازه ذرات چارچوب فلز-آلی سنتز شده.

جدول ۱. بازده کنوردینه شدن نمونه‌های مختلف سنتز شده

نام نمونه	حلال کنوردینه‌شونده	نمک فلز مرکزی	بازده کنوردینه‌شدن (%)
نمونه ۱	DMSO	Mg(CH ₃ COO) ₂	۴۶/۵
نمونه ۲	-	Mg(CH ₃ COO) ₂	تیمارشده نمونه ۱
نمونه ۳	MeOH/H ₂ O (1:1)	Mg(CH ₃ COO) ₂	۵۵
نمونه ۴	DMSO	MgCl ₂	۶۶/۵

و نمک فلز مرکزی بر ویژگی‌های ظاهری چارچوب فلز-آلی سنتز شده نیز تاثیرگذار هستند. از این رو تصویر نمونه‌های سنتز شده ثبت گردید (شکل ۶). همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، چارچوب‌های فلز-آلی آماده‌شده بسته به ترکیب نمک فلز، تیمار گرمایی و یا حتی حلال کنوردینه شونده، رنگ‌های متفاوتی را نشان می‌دهند، که نشانگر این است که رفتار کنوردینه‌شدن می‌تواند تحت تأثیر همه این عامل‌ها باشد.



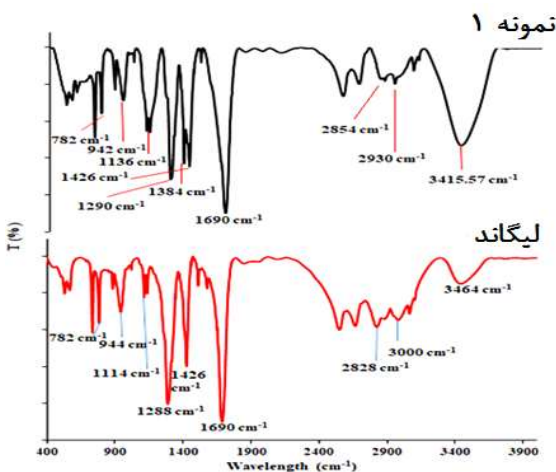
شکل ۶. تصویر چارچوب‌های فلز-آلی سنتز شده مختلف: (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲، (ج) نمونه ۳، و (د) نمونه ۴.

یون استات دارای یک گروه کربوکسیلیک است که از طریق اثر الکترون‌دهندگی گروه متیل غنی از الکترون است در حالی که الکترون‌های گروه‌های کربوکسیلیک ۴،۱-بنزن-دی‌کربوکسیلیک اسید در رزونانس حلقه آروماتیک بنزن شرکت می‌کنند. این بدان معنی است که الکترون‌های گروه کربوکسیلیک استات نسبت به ۴،۱-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک اسید در دسترس‌تر هستند. با این حال، احتمال کنوردینه‌شدن Mg(II) با ۴،۱-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک اسید ۲ برابر بیشتر از استات است که باعث تشکیل پیوند کنوردیناسیونی در حدود ۴۶/۵ درصد در چارچوب فلز-آلی می‌شود. به‌طور کلی، این اثر رقابتی منجر به کاهش بازده تشکیل چارچوب فلز-آلی با استفاده از منیزیم استات به عنوان نمک فلز مرکزی می‌شود. علاوه بر آن، بررسی اثر حلال نشان داد که وقتی حلال سنتز از دی-متیل سولفوکسید به MeOH/H₂O تغییر می‌کند، با یک نمک یکسان از فلز مرکزی، بازده کنوردیناسیون افزایش پیدا می‌کند به این ترتیب بازده کنوردینه‌شدن در حلال ۱:۱ MeOH/H₂O برابر ۵۵ درصد ارزیابی گردید. به نظر می‌رسد افزایش بازده کنوردینه‌شدن در حلال MeOH/H₂O مربوط به اثرهای پایدارکنندگی حلال‌های پروتیک و نیز عدم رقابت آن با لیگاند در کنوردینه شدن می‌باشد. این در حالی است که حلال دی-متیل سولفوکسید در ساختار چارچوب فلز-آلی کنوردینه‌شده است (به طیف پراش انرژی پرتو ایکس مراجعه شود، شکل ۴). علاوه بر بازده سنتز، نوع حلال

جدول ۲. نتایج تجزیه عنصری و محتوای کل آلی نمونه‌های سنتز شده

نام نمونه	درصد هیدروژن	درصد کربن	درصد نیتروژن	درصد محتوای کل آلی
نمونه ۱	۳/۴۹	۵۶/۸۶	۱/۰۹	۶۱/۴۴
نمونه ۲	۳/۳۱	۵۰/۵۰	۰/۹۵	۵۴/۷۶
نمونه ۳	۲/۹۴	۴۸/۸۳	۰/۹۰	۵۲/۶۷
نمونه ۴	۳/۵۱	۵۶/۷۵	۱/۰۵	۶۱/۳۱

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه بررسی گردید. شکل ۷ طیف زیرقرمز لیگاند و نمونه ۱ را در مقایسه با هم نشان می‌دهد. مقایسه طیف زیرقرمز لیگاند با طیف نمونه ۱ برای تایید تشکیل موفقیت‌آمیز پیوندهای کنوردیناسیون $Mg-OOC$ استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که پس از کنوردین شدن $Mg(II)$ با لیگاند آلی طی سنتز نمونه ۱ با استفاده از نمک $Mg(CH_3COO)_2$ به عنوان نمک فلزی، نوار مربوط به گروه $O-H$ به طور قابل توجهی به عددهای موجی پایین‌تر (از 3464 سانتی‌متر معکوس به $3415.57/57$ سانتی‌متر معکوس) جابه‌جا می‌شود که همراه با افزایش مشخص در شدت نوار، دلیلی قاطع بر کنوردین شدن یون‌های فلزی با گروه $O-H$ لیگاند می‌باشد. علاوه بر این، نوارهای مربوط به دیمرهاى کربوکسیلیک اسید به 2930 و 2854 سانتی‌متر معکوس منتقل شدند که به حذف خود-دیمر شدن لیگاند آزاد در طول سنتز چارچوب فلز-آلی اشاره دارد، که نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز پیوندهای $Mg-OOC$ است. علاوه بر این، نوار مربوط به ارتعاش پیوند $C=O$ تغییری در شدت و در موقعیت نداشته است که نشان می‌دهد که گروه کربونیل در کنوردین شدن شرکت نمی‌کند. به علاوه ارتعاش $C-H$ به 1136 شدن شرکت معکوس جابه‌جا شده است، که برخی از برهمکنش‌های احتمالی بین فلز و ابر π حلقه آروماتیک را در طول تشکیل چارچوب فلز-آلی نشان می‌دهد.



شکل ۷. طیف زیرقرمز نمونه ۱ در مقایسه با لیگاند آزاد.

۳-۳- اثر نوع حلال، ترکیب نمک فلز مرکزی، و تیمار گرمایی بر محتوای آلی چارچوب‌های سنتز شده

برای تخمین محتوای آلی چارچوب فلز-آلی‌های آماده-شده (نمونه‌های ۱-۴) تجزیه عنصری انجام و نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، نمونه ۱ بیشترین محتوای آلی ($61/44$ درصد) و نمونه ۳ کمترین محتوای آلی را ($52/67$ درصد) نشان می‌دهد. محتوای آلی کمتر نمونه ۳ نسبت به نمونه‌های ۱، ۲ و ۴ نشان می‌دهد که حلال واکنش در سنتز نمونه ۳ ($MeOH/H_2O$) در ساختار چارچوب فلز-آلی به دام نیفتاده یا با لیگاند کنوردین نشده است که از دیدگاه شیمی سبز یک برتری مهم برای نمونه ۳ نسبت به دیگر نمونه‌ها می‌باشد. همچنین، تجزیه عنصری کربن-نیتروژن-هیدروژن می‌تواند برای بررسی اثر تیمار گرمایی بر محتوای آلی و تخمین حذف حلال کنوردین شده پس از تیمار گرمایی استفاده شود. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، محتوای آلی نمونه ۲ (تیمار شده نمونه ۱) حدود $54/76$ برآورد گردید که $6/68$ درصد کمتر از نمونه پیش از تیمار گرمایی (نمونه ۱) است. این نتیجه نشان می‌دهد که عملیات گرمایی در دمای‌های بالاتر از نقطه جوش حلال (در اینجا 40 درجه بالاتر از نقطه جوش حلال) بر محتوای آلی نمونه سنتز شده اثر معنی‌داری از طریق حذف حلال کنوردین شده از ساختار دارد. کاهش محتوای آلی مربوط به حذف دی-متیل سولفوکسید (دارای دو گروه متیل) از ساختار چارچوب فلز-آلی طی فرآیند تیمار گرمایی می‌باشد. به علاوه، بررسی اثر ترکیب نمک فلز مرکزی بر محتوای آلی نمونه‌های سنتز شده نشانگر عدم تاثیر معنی‌دار این مهم بر محتوای آلی چارچوب فلز-آلی سنتزی می‌باشد. گفتنی است که درصد نیتروژن (حدود $0/9-1/09$ درصد) ممکن است مربوط به نیتروژن هوای جذب شده در حفره‌های نمونه‌های سنتز شده باشد. به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که محتوای آلی نمونه سنتزی به نوع حلال کنوردین‌شونده و توانایی آن در رقابت با لیگاند برای برقراری پیوند کنوردیناسیون با فلز مرکزی وابسته است.

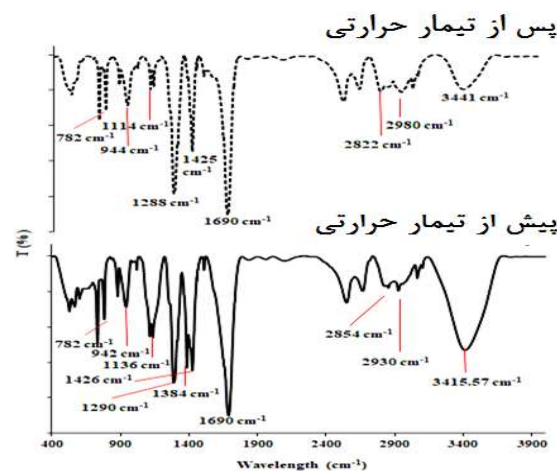
۳-۴- اثر نوع حلال، ترکیب نمک فلز مرکزی، و تیمار گرمایی بر قدرت کنوردین شدن

اثر نوع حلال، ترکیب نمک فلز مرکزی و تیمار گرمایی بر بازده و قدرت پیوندهای کنوردیناسیون در چارچوب‌های فلز-آلی زیست‌فعال پایه منیزیم با استفاده از

(سنتر شده در دی-متیل سولفوکسید) مقایسه گردید. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، بسامد ارتعاشی گروه O-H کربوکسیلیک اسید از ۳۴۶۴، ۲۸۲۸ و ۲۹۳۰ سانتی‌متر معکوس در لیگاند، به ترتیب به ۳۴۳۴، ۲۸۲۳ و ۲۹۸۲ سانتی‌متر معکوس جابه‌جا شدند که نشان می‌دهد که یون‌های منیزیم با لیگاند آلی از طریق گروه O-H ترکیب ۴،۱-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک اسید در حلال MeOH/H₂O به طور موفقیت‌آمیزی کنوردینه شده‌اند. با این حال، در مقایسه با نمونه ۱، تغییر ارتعاش‌های O-H به طور قابل توجهی در نمونه ۳ تغییر نکرده‌اند. به‌طور دقیق‌تر، در طی تشکیل نمونه ۳، ارتعاش موجود در ۳۴۶۴ سانتی‌متر معکوس تنها ۳۰ سانتی‌متر معکوس جابه‌جا شد بدون این‌که تغییری در شدت آن رخ دهد. در حالی‌که در طی تشکیل نمونه ۱، این ارتعاش‌ها به اندازه ۴۸/۴۳ سانتی‌متر معکوس همراه با افزایش قابل توجه در شدت ارتعاش جابه‌جا شدند. این مشاهده‌ها نشان می‌دهد که پیوندهای Mg-O در نمونه ۱ به طور قابل توجهی قوی‌تر از نمونه ۳ است که ممکن است به دلیل اثر حلال در تثبیت مواد واسطه در طول تشکیل پیوند Mg-O در حلال دی-متیل سولفوکسید (نمونه ۱) در مقایسه با حلال MeOH/H₂O (نمونه ۳) باشد. علاوه بر این، نوارهای دایمرهای کربوکسیلیک اسید به اندازه ۲۶ سانتی‌متر معکوس (از ۲۸۲۸ سانتی‌متر معکوس به ۲۸۵۴ سانتی‌متر معکوس) و ۷۰ سانتی‌متر معکوس (از ۳۰۰۰ سانتی‌متر معکوس به ۲۹۳۰ سانتی‌متر معکوس) در طول تشکیل نمونه ۱ جابه‌جا شدند در حالی که این نوارها با تشکیل نمونه ۳ فقط حدود ۵ سانتی‌متر معکوس (از ۲۸۲۸ سانتی‌متر معکوس به ۲۸۲۳ سانتی‌متر معکوس) و ۱۸ سانتی‌متر معکوس (از ۳۰۰۰ سانتی‌متر معکوس به ۲۹۸۲ سانتی‌متر معکوس) جابه‌جا شدند. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که کنوردینه شدن در حلال دی-متیل سولفوکسید به طور کارآمدتری از حلال MeOH/H₂O انجام شده است. به عنوان چشم‌انداز آینده، می‌توان بازده پیوندهای کنوردیناسیون را از طریق کنترل pH محیط واکنش برای افزایش ثابت تشکیل پیوند کنوردیناسیون Mg-OOC بهبود بخشید، زیرا به عنوان یک فرآیند کمپلکس‌سازی (یعنی کنوردینه‌شدن کربوکسیلیک اسید و فلز) با افزایش مقدار لیگاند پروتون-زدایی شده می‌توان بازده واکنش را افزایش داد.

برای بررسی اثر ترکیب نمک فلز مرکزی بر تشکیل پیوند Mg-O، طیف زیرقرمز نمونه ۴ (سنتر شده با استفاد از منیزیم کلرید به عنوان نمک فلز مرکزی) ثبت گردید و با نمونه ۱ (سنتر شده با استفاده از منیزیم استات به عنوان نمک فلز مرکزی) مقایسه شد. نتایج طیف نمونه ۴ در شکل ۱۰ نشان می‌دهد که نوار خمشی O-H از ۹۴۴ سانتی‌متر معکوس در لیگاند به ۹۴۰ سانتی‌متر معکوس جابه‌جا شده است، همچنین، شدت ارتعاش‌های مربوط به کشش C-O

سپس طیف نمونه تیمار شده گرمایی (نمونه ۲) برای بررسی اثر تیمار گرمایی بر کنوردینه‌شدن و تغییرهای ساختاری نامطلوب احتمالی و تجزیه پیوند چارچوب فلز-آلی طی تیمار ثبت گردید. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، نوار مربوط به گروه O-H در ۳۴۴۴ سانتی‌متر معکوس (۲۰ سانتی‌متر معکوس کمتر از نوار لیگاند آزاد) مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد پیوندهای Mg-O در طول تیمار گرمایی تحت تاثیر قرار نگرفته‌اند. همچنین نوار دایمر کربوکسیلیک اسید در ۲۹۸۰ و ۲۸۲۲ سانتی‌متر معکوس (به ترتیب ۲۰ و ۶ سانتی‌متر معکوس کمتر از لیگاند آزاد) ظاهر شده است که نشان‌دهنده حضور پیوندهای Mg-OOC در ساختار چارچوب فلز-آلی است. می‌توان نتیجه گرفت که چارچوب فلز-آلی در طول فرآیند تیمار حرارتی تجزیه نشده است. در مقایسه طیف نمونه ۱ و محصول پس از تیمار آن (نمونه ۲)، نوار مربوط به گروه‌های O-H مزدوج منیزیم پس از تیمار گرمایی از ۳۴۱۵ سانتی‌متر معکوس به ۳۴۴۱ سانتی‌متر معکوس جابه‌جا شده است. علاوه بر این، نوارهای مربوط به دایمر اسیدهای کربوکسیلیک در نمونه ۱ از ۲۸۵۴ و ۲۹۸۰ سانتی‌متر معکوس به ۲۸۲۲ و ۲۹۳۰ سانتی‌متر معکوس منتقل شدند، که درجاتی از دایمر شدن مجدد لیگاندها را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که تیمار گرمایی می‌تواند بر کنوردینه‌شدن تاثیرگذار باشد و با حفظ ساختار چارچوب فلز-آلی برای حذف حلال کنوردینه‌شده استفاده شود.



شکل ۸. بررسی اثر تیمار گرمایی در کنوردینه شدن در چارچوب فلز-آلی با استفاده از طیف زیرقرمز.

برای بررسی اثر نوع حلال بر کنوردینه شدن، طیف زیرقرمز نمونه ۳ سنتر شده در حلال MeOH/H₂O (شکل ۹)، ثبت شد و نتایج به دست آمده با طیف نمونه ۱

۴- نتیجه گیری

اثر نوع حلال، نمک فلز مرکزی و تیمار گرمایی بر بازده و قدرت کنوردینه-شدن و محتوی آلی چارچوب‌های فلز-آلی پایه منیزیم با استفاده از تجزیه عنصری و طیف-سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه بررسی گردید. چارچوب‌های فلز-آلی مختلف با استفاده از منابع مختلف فلز مرکزی و نیز حلال‌های مختلف با استفاده از روش بازروانی حلال به عنوان یک فرآیند ساده و کارآمد با استفاده از ۱،۴-بنزن-دی‌کربوکسیلیک اسید به عنوان لیگاند کنوردینه-شونده سنتز شدند. نتایج نشان داد که محتوی آلی چارچوب‌های سنتز شده به شدت وابسته به حلال واکنش و تیمار گرمایی بوده ولی مستقل از نوع نمک فلز مرکزی می‌باشد. همچنین نوع حلال و نمک فلز مرکزی به طور معنی‌داری بر بازده و قدرت پیوند کنوردیناسیون Mg-O تاثیرگذار است. به‌طور کلی استفاده از ترکیب‌های فلز مرکزی بدون آنیون‌های رقابت-کننده و یا حلال کنوردینه‌شونده که قابلیت رقابت در فرآیند کنوردینه‌شدن را ندارد، بازده فرآیند را افزایش می‌دهد، با این وجود پیوند تشکیل‌شده در حلال آپروتیک به واسطه نقش آن در تثبیت مواد واسطه طی فرآیند کنوردینه‌شدن، قوی‌تر از حلال پروتیک ارزیابی گردید. بررسی اثر تیمار گرمایی نشان داد که طی تیمار گرمایی محتوی آلی چارچوب سنتز شده کاهش معنی‌داری را از طریق کاهش درصد حلال کنوردینه‌شده تجربه می‌کند ولی این عملیات منجر به وقوع درجه‌هایی از دیم‌شدن دوباره لیگاند نیز می‌شود. در مجموع نتایج مطالعه حاضر می‌تواند دروازه‌ای جدید را در مهندسی چارچوب‌های فلز-آلی باز کند.

سپاسگزاری

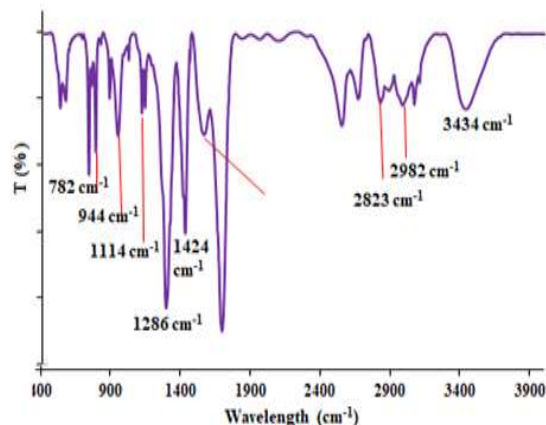
نویسندگان مراتب تشکر و قدردانی خود را به دانشگاه شیراز برای حمایت پژوهش حاضر تقدیم می‌دارند.

*عهدہ‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده علوم، بخش شیمی، آزمایشگاه پروفیسور معصومی

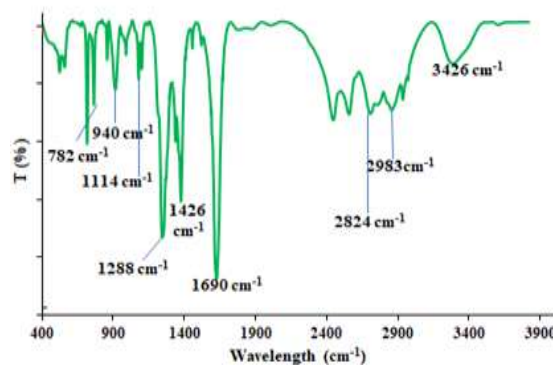
مراجع

- [1] J. S. Qin, S. Yuan, L. Zhang, B. Li, D. Y. Du, N. Huang, W. Guan, H. F. Drake, J. Pang, Y. Q. Lan, A. Alsalmeh, *J. Am. Chem. Soc.* **14**, 2054 (2019).
- [2] J. D. Sosa, T. F. Bennett, K. J. Nelms, B. M. Liu, R. C. Tovar, Y. Liu, *Crystals* **8**, 325 (2018).
- [3] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **112**, 933 (2012).
- [4] S. Zhang, Q. Yang, X. Liu, X. Qu, Q. Wei, G. Xie, S. Chen, S. Gao, *Coord. Chem. Rev.* **307**, 292 (2016).
- [5] A. Rabenau, *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.* **24**, 1026 (1985).



شکل ۹. طیف زیرقرمز نمونه ۳ (سنتز شده در حلال متانول/آب ۵۰ درصد).

اسیدهای کربوکسیلیک در ۱۱۱۴ و ۱۲۸۸ سانتی‌متر معکوس نسبت به لیگاند آزاد اندکی کاهش یافته است که سنتز موفق چارچوب فلز-آلی را نشان می‌دهد. نوارهای ارتعاشی گروه O-H از ۲۸۲۸ سانتی‌متر معکوس به ۲۸۲۴ سانتی‌متر معکوس، از ۳۰۰۰ سانتی‌متر معکوس به ۲۹۸۳ سانتی‌متر معکوس و از ۳۴۶۴ سانتی‌متر معکوس به ۳۴۲۶ سانتی‌متر معکوس (۳۸ سانتی‌متر معکوس کمتر از لیگاند آزاد) در طی تولید جابه‌جا شدند. تغییر ارتعاش‌های مربوط به O-H کمتر از تغییر این ارتعاش‌ها در نمونه ۱ (سنتز شده با منیزیم استات) است، که پیوندهای کنوردیناسیون قوی‌تر نمونه ۱ را نسبت به نمونه ۴ نشان می‌دهد. با این حال، بازده تشکیل Mg-O به طور قابل توجهی بالاتر از نمونه ۱ می‌باشد (۲۰ درصد بیشتر) که یک برتری بزرگ برای نمونه ۴ نسبت به نمونه ۱ از دیدگاه اقتصادی و کاربرد عملی می‌باشد.



شکل ۱۰. طیف زیرقرمز نمونه ۴ (سنتز شده با منیزیم کلرید به عنوان نمک فلزی).

- [6] K. Byrappa, M. Yoshimura, Noyes Publications: New York, **2002**.
- [7] L. Esrafil, A. Azhdari Tehrani, A. Morsali, L. Carlucci, D. M. Proserpio, *Inorg. Chim. Acta* **484**, 386 (2019).
- [8] J. W. Maina, C. P. Gonzalo, A. Merenda, L. Kong, J. A. Schütz, L. F. Dumée, *Appl. Surf. Sci.* **427**, 401 (2018).
- [9] L. Li, S. Shen, J. Su, W. Ai, Y. Bai, H. Liu, *Anal. Bioanal. Chem.* **1** (2019).
- [10] A. Ansari, V. U. Siddiqui, I. Khan, M. K. Akram, W. Ahmad, A. Khan Siddiqi, *Metal-Organic Framework Composites* **53**, 1 (2019).
- [11] S. Spirkl, M. Grzywa, D. Volkmer, *Dalton Trans.* **47**, 8779 (2018).
- [12] Z. Y. Yao, J. H. Guo, P. Wang, Y. Liu, F. Guo, W. Y. Sun, *Mater. Lett.* **223**, 174 (2018).
- [13] N. Ahmad, H. A. Younus, Z. Gaoke, K. V. Hecke, F. Verpoort, *Adv. Mater.* **31**, 1801399 (2019).
- [14] J. Z. Wei, X. L. Wang, X. J. Sun, Y. Hou, X. Zhang, D. D. Yang, H. Dong, F. M. Zhang, *Inorg. Chem.* **57**, 3818 (2018).
- [15] R. Vakili, S. Xu, N. Al-Janabi, P. Gorgojo, S. M. Holmes, X. Fan, *Microporous Mesoporous Mater.* **260**, 45 (2018).
- [16] Y. Chen, H. Wu, Z. Liu, X. Sun, Q. Xia, Z. Li, *Indust. Eng. Chem. Res.* **57**, 703 (2018).
- [17] N. Abdollahi, M. Y. Masoomi, A. Morsali, P. C. Junk, J. Wang, *Ultrason. Sonochem.* **45**, 50 (2018).
- [18] F. Abbasloo, S. A. Khosravani, M. Ghaedi, K. Dashtian, E. Hosseini, L. Manzouri, S. S. Khorramrooz, A. Sharifi, R. Jannesar, F. Sadri, *Ultrason. Sonochem.* **42**, 273 (2018).
- [19] Y. Liu, A. J. Howarth, N. A. Vermeulen, S. Y. Moon, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Coord. Chem. Rev.* **346**, 101 (2017).
- [20] J. Cui, S. Ren, B. Sun, S. Jia, *Coord. Chem. Rev.* **370**, 22 (2018).
- [21] Y. Hu, L. Dai, D. Liua, W. Dua, Y. Wang, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **91**, 793 (2018).
- [22] B. Qi, J. Luo, Y. Wan, *Bioresource Technol.* **268**, 277 (2018).
- [23] S. R. Hormozi Jangi, M. Akhond, *Process Biochem.* **105**, 79 (2021).
- [24] L. B. Vaidya, S. S. Nadar, V. K. Rathod, *Intl. J. Biol. Macromol.* **146**, 678 (2020).
- [25] S. S. Nadar, V. K. Rathod, *Intl. J. Biol. Macromol.* **152**, 1098 (2020).
- [26] S. R. Hormozi Jangi, M. Akhond, *Microchem. J.* **158**, 105328 (2020).