# سنتز و شناسایی پلیمرکوئوردیناسیونی جدیدی از سرب(II) با لیگاند نیکوتینات

**فائزه مجتبی زاده1، علی مرسلی2٭، بابک میرتمیزدوست3**

1گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، جمهوری اسلامی ایران

2 گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، جمهوری اسلامی ایران

3گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، تهران، جمهوری اسلامی ایران

٭morsali\_a@modares.ac.ir

**چکیده**

در اين تحقيق پلیمر کوئوردیناسیونی جدید سرب(II) با لیگاند آنیونی نیکوتینات به روش گرادیان دمایی سنتز و به وسیله آنالیز عنصری و FT-IR شناسایی شد. ساختار کمپلکس [Pb(µ3-Nicotinate)2]n (**1**)، به وسیله پراش پرتو-X تعیین شد. مطالعات ساختاری نشان می دهد تحت تاثیر نحوه کوئوردینه شدن لیگاند، مراکز فلزی به هم متصل شده و ترکیب در حالت جامد به صورت پلیمر کوئوردیناسیونی سه بعدی با عدد کوئوردیناسیون هشت، سیستم کریستالی ارتورومبیک و گروه فضایی *Pbcn* می باشد است. جهت گیری پیوند ها در اطراف فلز به گونه است که کره کوئوردیناسیونی سرب(II) حالت نا متقارن دارد. مطالعات تجزیه حرارتی پلیمر نشان می دهد که در دمای حدود 450 درجه سانتیگراد اکسید سرب(II) زرد رنگ باقی می ماند.

**کلید واژگان**: پلیمر کوئوردیناسیونی، تعیین ساختار، سرب(II)، تجزیه حرارتی

**1- مقدمه**

شیمی پلیمر درشت مولکولها شاخه ای از علم مدرن است که از تلفیق شیمی پلیمر و شیمی درشت مولکول ها بوجود آمده است.

پليمرها، مولكولهايي با وزن مولكولي زيادند كه از تكرار و اتصال واحدهاي مونومري به وسيلة پيوند كوالانسي تشكيل شده اند. پليمرهاي کوئورديناسيوني، سيستم هاي نامحدودي هستند كه از واحدهاي سازندة اوليه شامل ليگاندهاي آلي و يونهاي فلزي ساخته شده اند، اين واحدهاي اوليه خود به وسيله پيوندهاي کوئورديناسيوني و ساير پيوندهاي ضعيف شيميايي به هم متصل شده اند. اين پليمرها را در متون علمي شبكه هاي کوئورديناسيوني فلز-ارگانیک و يا چارچوبهاي فلز-ارگانیک ناميده اند. پلیمرهای کئورديناسيوني به توضیح این مطلب می پردازند که چگونه مهندسی بلور به عنوان شاخص جهت طراحی ساختارهای جدید فرا ملکولی درآمده است [3-1]. **حفره هاي مايکرو و نانو موجود در شبکه پليمرهای کئورديناسونی به ما اين امکان را مي دهد که بتوانيم از اين ترکيبات براي جداسازي گاز يا مايع، ذخيره کننده گاز، تبادلگر آنيوني و کاتيوني و به عنوان کاتاليزورهاي هتروژن و ... استفاده کنيم [4]. در کار پیش رو گزارشی از سنتز پلیمر کوئوردیناسیونی جدیدی از سرب(**II**) با لیگاند آنیونی نیکوتینات به همراه تعیین ساختار و بررسی های حرارتی روی آن ارائه می شود.**

**2- بخش تجربی**

**سنتز پلیمر کوئوردیناسیونی [Pb(µ3-Nicotinate)2]n**

از واکنش 2 میلی مول (246/0 گرم) نیکوتینیک اسید با 1 میلی مول (380/0 گرم) سرب(II) استات سه آبه در حلال آب و با استفاده از لوله با شاخه جانبی در دمای ˚C60 بعد از 5 روز، بلور های بی رنگ مناسب برای بلور نگاری با بازده %91 (41/0 گرم) تشکیل شد. کمپلکس حاصل تا ˚C400 تجزیه نمی شود.

Anal. Calc. for C12H8N2O4Pb, C:31.92, H: 1.79, N: 6.2%.

Found, C: 31.85, H: 2.15, N:6.31%.

IR(KBr) selected bands: 684(vs), 776(s), 853(m), 1007(m), 1392(vs), 1538(vs) and 1584(vs) cm-1.

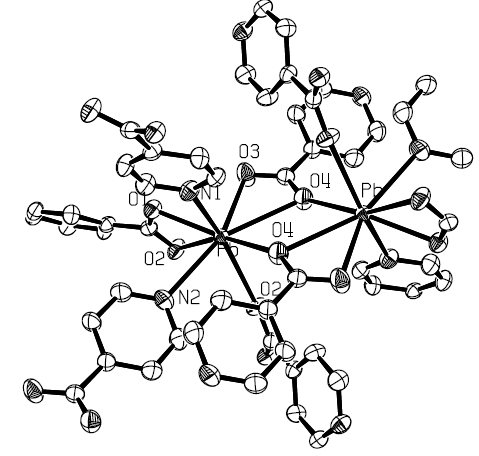
**3- نتايج و بحث**

طيف FT-IR اين تركيب (شكل1) ارتعاش هاي کششی متقارن و نامتقارن گروه هاي كربوكسيلات را در نواحي cm-11392 وcm-11584 نشان مي دهد.



شکل 1. طيف FT-IR پلیمر کوئوردیناسیونی [Pb(µ3-Nicotinate)2]n

ساختار واحد تکرار شونده بلوري اين كمپلكس در شكل 2 نشان داده شده است. ساختار بلوري اين كمپلكس پليمر کوئوردیناسیونی سه بعدي بوده و در سيستم بلوري ارتورومبيك با گروه فضايي *Pbcn* متبلور شده است.



شكل 2. نمودار ORTEP واحد تكرار شونده پلیمر کوئوردیناسیونی [Pb(µ3-Nicotinate)2]n.

بررسي تجزيه حرارتي كمپلكس [Pb(µ3-Nicotinate)2]n

به منظور آزمايش پايداري حرارتي كمپلكس سنتز شده، تجزیه وزن سنجی حرارتی (TG) و تجزیه جزء بجزء حرارتی(DTA) در محدوده دمايي C˚700-30 در اتمسفر هوا انجام گرفت (شكل 3). منحني TG نشان مي دهد کمپلکس تا دمای C˚352 ذوب نشده و پایدار است. در بالاتر از این دما ذوب و تجزیه کمپلکس شروع شده و ما بین دمای C˚352 و C˚455 لیگاند نیکوتینات با یک اثر گرماگیر(ایندوترمیک) در دمای C˚370 و دو اثر گرمازا (اگزوترمیک) در دماهای C˚420 و C˚445 تجزیه می شود. جامد تشکیل شده در حدود دمای C˚445، PbO زرد رنگ بوده و مقادیر تجربی با مقادیر محاسبه شده همخوانی خوبی دارند.

جدول 3-3- درصد وزنی پسماند جامد

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| % تجربی | % محاسبه شده |  |
| 90/48 | 44/49 | PbO |

|  |
| --- |
|  |
| شکل 3- منحنی های تجزیه حرارتی کمپلکس [Pb(µ3-Nic)2]n |

**4- نتيجه‌گيری**

پلیمر کوئوردیناسیونی جدیدی از سرب(II) و لیگاند آنیونی نیکوتینات از واکنش نیکوتینیک اسید و سرب(II) استات بدست آمد و با روش طیف سنجی FT-IR مورد بررسی اولیه قرار گرفت. تک بلور های مناسبی از ترکیب بوسیله روش کریستالوگرافی اشعه ایکس تعیین ساختار شد. داده های تعیین ساختار مشخص نمود که ترکیب در حالت جامد بصورت پلیمر کوئوردیناسیونی سه بعدی می باشد. سیستم کریستالی آن ارتورومبیک و گروه فضایی آن *Pbcn* می باشد. تجزیه حرارتی پلیمر در اتمسفر هوا باعث باقی ماندن اکسید سرب(II) زرد رنگ در دمای حدود 445 درجه سانتی گراد می شود.

**مراجع**

[1] Kauffman, G.B. 2005. Coordination Chemistry: History. In: R. Bruce King (ed.). Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Second Edition. Wiley.

[2] Bharara, M.S., Atwood, D.A. 2005. Lead: Inorganic Chemistry. In: R. Bruce King (ed.). Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Second Edition. Wiley.

[3] Sharma, H.K., Pannell, K.H. 2005. Lead: Organometallic Chemistry. In: R. Bruce King (ed.). Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Second Edition. Wiley.

[4] مرسلی، علی. 1389. نانوشیمی ابر مولکول ها. چاپ اول. انتشارات دانشگاه تربیت مدرس.