



سنتز و شناسایی پلیمر کوئوردیناسیونی جدیدی از سرب(II) با لیگاند نیکوتینات

فائزه مجتبی زاده^۱، علی مرسلی^{۲*}، بابک میرتمیزدوست^۳

^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، جمهوری اسلامی ایران

^۲ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، جمهوری اسلامی ایران

^۳ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، تهران، جمهوری اسلامی ایران

*morsali_a@modares.ac.ir

چکیده

در این تحقیق 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 $[Pb(\mu_3\text{-Nicotinate})_2]_n$ (۱)، 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 نامتقارن دارد. مطالعات تجزیه حرارتی پلیمر نشان می دهد که در دمای حدود ۴۵۰ درجه سانتیگراد اکسید سرب(II) زرد رنگ باقی می ماند.

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

۱- مقدمه

شیمی پلیمر درشت مولکولها شاخه ای از علم مدرن است که از تلفیق شیمی پلیمر و شیمی درشت مولکول ها بوجود آمده است. پلیمرها، مولکولهایی با وزن مولکولی زیادند که از تکرار و اتصال واحدهای مونومری به وسیله پیوند کووالانسی تشکیل شده اند. پلیمرهای کوئوردیناسیونی، سیستم های نامحدودی هستند که از واحدهای سازنده اولیه شامل لیگاندهای آلی و یونهای فلزی ساخته شده اند، این واحدهای اولیه خود به وسیله پیوندهای کوئوردیناسیونی و سایر پیوندهای ضعیف شیمیایی به هم متصل شده اند. این پلیمرها را در متون علمی شبکه های کوئوردیناسیونی فلز-ارگانیک و یا چارچوبهای فلز-ارگانیک نامیده اند. پلیمرهای کوئوردیناسیونی به توضیح این مطلب می پردازند که چگونه مهندسی بلور به عنوان شاخص جهت طراحی ساختارهای جدید فرا ملکولی درآمده است [۱-۳]. حفره های مایکرو و نانو موجود در شبکه پلیمرهای کوئوردیناسیونی به ما این امکان را می دهد که بتوانیم از این ترکیبات برای جداسازی گاز یا مایع، ذخیره کننده گاز، تبادلگر آنیونی و کاتیونی و به عنوان کاتالیزورهای هتروژن و ... استفاده کنیم [۴]. 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.

۲- بخش تجربی

سنتز پلیمر کوئوردیناسیونی $[Pb(\mu_3\text{-Nicotinate})_2]_n$

از واکنش ۲ میلی مول (۰/۲۴۶ گرم) نیکوتینیک اسید با ۱ میلی مول (۰/۳۸۰ گرم) سرب(II) استات سه آبه در حلال آب و با استفاده از لوله با شاخه جانبی در دمای ۶۰°C بعد از ۵ روز، بلور های بی رنگ مناسب برای بلور نگاری با بازده ۹۱٪ (۰/۴۱ گرم) تشکیل شد. کمپلکس حاصل تا ۴۰۰°C تجزیه نمی شود.

Anal. Calc. for $C_{12}H_8N_2O_4Pb$, C:31.92, H: 1.79, N: 6.2%.

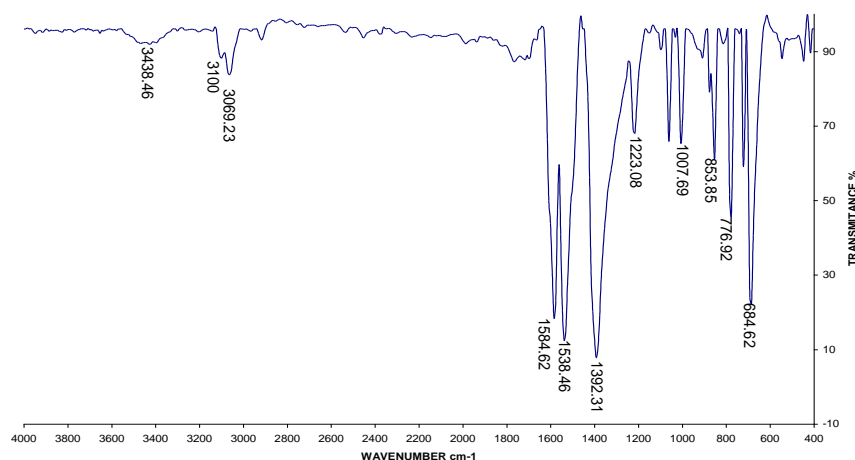


Found, C: 31.85, H: 2.15, N:6.31%.

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

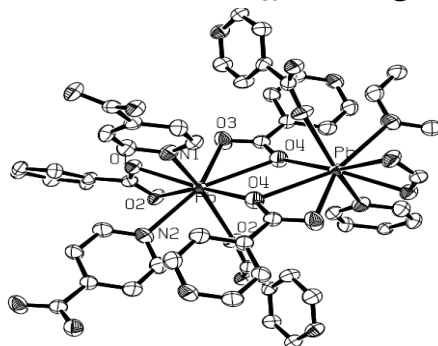
۳- نتایج و بحث

طیف FT-IR این ترکیب (شکل ۱) ارتعاش های کششی متقارن و نامتقارن گروه های کربوکسیلات را در نواحی 1392cm^{-1} و 1584cm^{-1} نشان می دهد.



شکل ۱. طیف FT-IR پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Pb}(\mu_3\text{-Nicotinate})_2]_n$

ساختار واحد تکرار شونده بلوری این کمپلکس در شکل ۲ نشان داده شده است. ساختار بلوری این کمپلکس پلیمر کوئوردیناسیونی سه بعدی بوده و در سیستم بلوری ارتورومبیک با گروه فضایی *Pbcn* متبلور شده است.



شکل ۲. نمودار ORTEP واحد تکرار شونده پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Pb}(\mu_3\text{-Nicotinate})_2]_n$.

بررسی تجزیه حرارتی کمپلکس $[\text{Pb}(\mu_3\text{-Nicotinate})_2]_n$

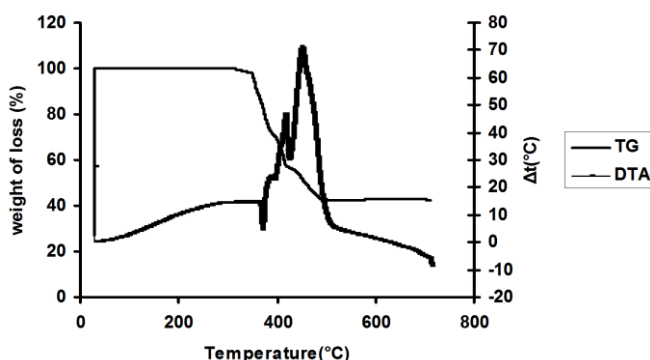
به منظور آزمایش پایداری حرارتی کمپلکس سنتز شده، تجزیه وزن سنجی حرارتی (TG) و تجزیه جزء بجزء حرارتی (DTA) در محدوده دمایی $30-700^\circ\text{C}$ در اتمسفر هوا انجام گرفت (شکل ۳). منحنی TG نشان می دهد کمپلکس تا دمای 352°C ذوب نشده و پایدار است. در بالاتر از این دما ذوب و تجزیه کمپلکس شروع شده و ما بین دمای 352°C و 455°C لیگاند نیکوتینات با یک اثر گرماگیر (ایندوترمیک) در



دمای 370°C و دو اثر گرمازا (اگزوترمیک) در دماهای 420°C و 445°C تجزیه می شود. جامد تشکیل شده در حدود دمای 445°C ، PbO زرد رنگ بوده و مقادیر تجربی با مقادیر محاسبه شده همخوانی خوبی دارند.

جدول ۳-۳ درصد وزنی پسماند جامد

٪ تجربی	٪ محاسبه شده	
۴۸/۹۰	۴۹/۴۴	PbO



شکل ۳- منحنی های تجزیه حرارتی کمپلکس $[\text{Pb}(\mu_3\text{-Nic})_2]_n$

۴- نتیجه گیری

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°C 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.

[۴] مرسلی، علی. ۱۳۸۹. نانوشیمی ابر مولکول ها. چاپ اول. انتشارات دانشگاه تربیت مدرس.