

سنتز سونوشیمیایی نانوپلیمر کوئوردیناسیون نوبی از سرب (II) و بررسی تأثیر غلظت روی اندازه نانو ذره‌ها

الهام قویدل اقدم

گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

غلامحسین شاهوردی زاده*

گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

سید جواد موتمنی طباطبایی

گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

بابک میر تمیز دوست

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

چکیده: در کار پژوهشی حاضر پلیمر کوئوردیناسیون یک بعدی نوبی از سرب (II) $2(NO_3)_2(C_{12}H_8N_2)_2]_n$ در اندازه نانو به روش سونوشیمیایی در غلظت‌های گوناگون سنتز شد. پلیمر کوئوردیناسیون سرب (II) شامل زنجیره‌های به هم پیوسته فلزی شکل گرفته با پلی از لیگاندهای NO_3^- و Cl_3COO^- است. ساختار هندسی نانو پلیمر کوئوردیناسیون پنتاگونال دوقطبی است که این ساختار با توجه به گروه الکترون دهنده N_2O_5 تعیین شده و هیچ نقش استرئوشیمیایی آشکاری از جفت الکترون غیر پیوندی سرب دیده نشد. نانو ساختارهای نوبی با آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی IR، پراش پرتو X پودری (XRD) و تجزیه عنصری شناسایی شدند. متوسط اندازه نانو ذره‌ها در حدود ۸۰ نانومتر است. اثرات غلظت اولیه مواد بر روی اندازه و ریخت شناسی نانو ذره‌ها ترکیب ۱ مطالعه شده و نشان داد که در غلظت‌های پایین واکنشگرها اندازه ذره‌ها کاهش یافته و منجر به یکنواخت شدن شکل ذره‌ها می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پلیمر کوئوردیناسیون؛ سرب (II)؛ سونوشیمیایی؛ نانو ساختار.

KEYWORDS: Coordination polymer; Lead (II); Sonochemical; Nano structure.

مقدمه

پلیمرهای کوئوردیناسیون یک سیستم بی‌نهایتی متشکل از یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی به‌عنوان واحدهای بنیادی هستند که با پیوندهای کوئوردیناسیون یا پیوندهای ضعیف شیمیایی به همدیگر متصل شده‌اند. این نوع مواد مرکب غیر آلی - آلی

*عده دار مکاتبات

+E-mail: shahverdizadeh@iaut.ac.ir

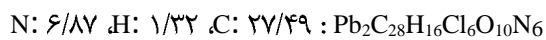
اسید Cl_3CCOOH ، آب مقطر و متانول استفاده شد. همه مواد استفاده شده ساخت کمپانی مرک هستند.

از دستگاه مولد امواج التراسونیک ساخت شرکت USA و Sonicator 3000 برای انجام واکنش برای سنتز نانو ساختار استفاده شد. مولد در فرکانس ثابت ۲۰kHz با بیشینه توان ۶۰۰W کار می‌کرد. برای تعیین شکل ظاهری و ریخت شناسی و همچنین تعیین تقریبی اندازه ذره‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM شرکت هیتاچی مدل S4160 استفاده شد. گروه‌های عاملی با استفاده از اسپکتروفتومتر FT-IR مدل 8400S تعیین شد. مطالعه‌های پراش پرتو ایکس برای بررسی ساختار نمونه‌های تهیه‌شده با استفاده از دیفرکتومتر مدل Philips Xpert و با استفاده از تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15418$) و در بازه 2θ بین ۱۰ تا ۵۵ درجه انجام شد.

سنتز کمپلکس $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]_n$

۰/۵ میلی مول (۰/۱۶ گرم) از سرب (II) نیترات، ۱ میلی مول (۰/۲ گرم) از لیگاند ۱ و ۱۰- فنانترویلین و ۱ میلی مول (۰/۱۶ گرم) از لیگاند تری کلرو استیک اسید، به آرامی در ته لوله شاخه‌دار ریخته، متانول به آرامی تا حجم یک سانتی‌متر بالاتر از شاخه جانبی، به لوله شاخه‌دار افزوده شد. دهانه لوله بسته شد و سپس در حمام پارافین با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. پس از ۲۰ روز بلورهای مناسب جدا شده و در دمای آزمایشگاه خشک شدند. آزمون شیمیایی بلور به دست آمده توسط سولفوریک اسید نشانگر وجود سرب در کمپلکس بود و طیف IR از بلور با نمایش پیک‌های واضح لیگاندها نشانگر تشکیل کمپلکس مورد نظر بود [۸].

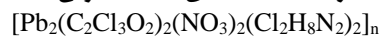
تجزیه عنصری محاسبه‌شده برای کمپلکس



مقادیر تجربی: C: ۲۷/۶۴، H: ۱/۲۹، N: ۶/۸۲

نوارهای جذبی طیف FT-IR (cm^{-1}): (m) ۳۰۴۲، (vs) ۱۶۵۲، (m) ۱۵۱۰، (m) ۱۴۱۹، (m) ۱۳۲۵، (s) ۸۴۷، (s) ۶۷۵، (vs) ۷۱۸

سنتز غلظت‌های متفاوتی از نانو کمپلکس



برای سنتز نانو پلیمر کوئوردیناسیون ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۳ مولار ۱ و ۱۰ - فنانترویلین و ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۳ مولار

کاربرد و مصارف گسترده‌ای در بسیاری از زمینه‌ها از جمله کاتالیست‌ها، فعالیت‌های نوری غیرخطی، جداسازی و ذخیره گاز، مواد مغناطیسی و شناسایی مولکولی دارند.

در حالت کلی لیگاندهای آروماتیک برای ساختن این نوع چهارچوب‌های فلزی - آلی انتخاب می‌شوند چون غنی از گروه‌های عاملی دهنده N و O هستند که نه تنها در تشکیل حالت‌های کوئوردیناسیون متنوعی شرکت می‌کنند بلکه سبب سادگی معماری‌های ابر مولکولی هم می‌شوند [۸-۱].

روش‌های گوناگونی برای سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی وجود دارد که برخی از آن‌ها عبارت‌اند از: رسوب یا بلورگیری از مخلوطی از محلول‌ها، سنتز هیدروترمال، روش سل-ژل، ذوب در محیط فرا سرد و غیره [۱۵-۹].

در سال‌های اخیر روش‌های سونوشیمیایی به‌عنوان یکی از فن‌های مؤثر در سنتز نانو مواد استفاده‌شده است. این فن به دلیل دارا بودن خواص غیرعادی همچون دما و فشار نقطه‌ای خیلی زیاد که در نتیجه فرایند کواپتاسیون و ترکیدن حباب در محیط واکنش ایجاد می‌شود بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۰-۱۶].

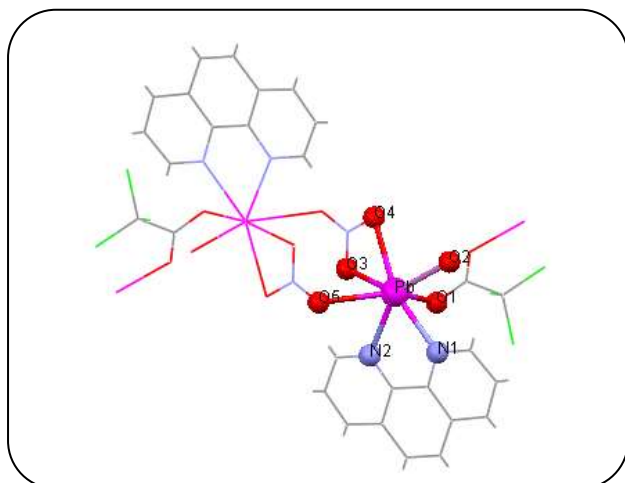
در مقایسه با فلزهای بلوک‌های d و f یون Pb^{2+} دارای شعاع بزرگ‌تری بوده و در ایجاد و ساخت ابر مولکول‌های پلیمری و یا شبکه‌های چندگانه نقش خاصی بازی می‌کند. همچنین سرب به‌عنوان یکی از فلزهای سنگین دارای اوربیتال $6s^2$ در فضای بیرونی الکترونی بوده که می‌تواند نقش مؤثری در ساختارهای فضایی کمپلکس داشته باشد. سرانجام این‌که سرب دارای ویژگی‌های چشمگیر و جالب نوری و شیمیایی و فیزیکی است. به همین دلیل سرب دارای کاربردهای زیادی در زمینه‌های سوختی، پالایش نفت، تولید رنگ، دستگاه‌های زیستی و ساخت باتری است [۲۱، ۲۲].

در این کار پژوهشی از اثر متقابل نمک‌های سرب (II) با لیگاندهای دهنده N، به کمک روش سونوشیمیایی، نانو کمپلکس‌های جدیدی در غلظت‌های گوناگون سنتز شده و با نوع بلوری آن مقایسه خواهد شد. شناسایی آن‌ها با فن‌های SEM، FT-IR و پراش پرتو x پودری انجام می‌گیرد.

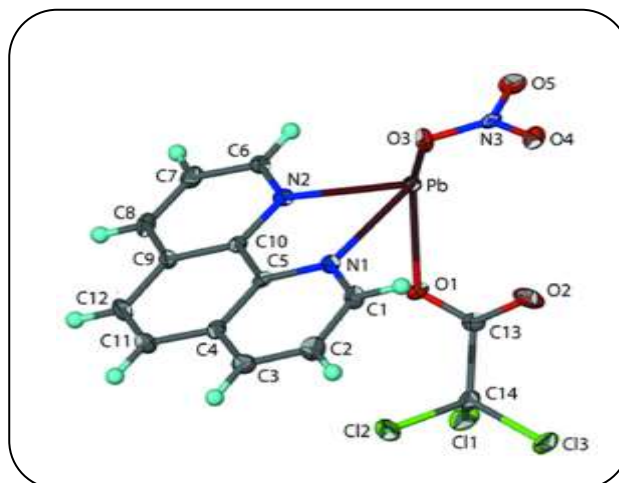
بخش تجربی

مواد و تجهیزات

برای تهیه نانو پلیمر کوئوردیناسیون از نیترات سرب $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ ، ۱ و ۱۰ - فنانترویلین $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ ، تری کلرو استیک



شکل ۲- چگونگی اتصال لیگاندهای آلی به اتم سرب.

شکل ۱- ساختار ORTEP بلور $[Pb_2(C_2Cl_3O_2)_2(NO_3)_2(C_{12}H_8N_2)_2]_n$

مربوط به ارتعاش‌های پیوند C-H حلقه آروماتیک، نوار جذبی 1652 cm^{-1} مربوط به گروه C=O (کربونیل) لیگاند تری کلرو استیک اسید، نوار جذبی 1419 cm^{-1} و 1506 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های حلقه آروماتیک و نوار جذبی 1325 cm^{-1} مربوط به یون نیترات است [۲۳].

شکل ۴، الگوی XRD نانو پودر به‌دست‌آمده از دستگاه فراصوت را به همراه الگوی XRD شبیه‌سازی‌شده از داده‌های پراش پرتوی ایکس بلور به‌دست‌آمده از شاخه جانبی را نشان می‌دهد. تطابق قابل‌پذیرش این دو شکل بیان می‌کند که نانو ترکیب و بلور در یک‌فاز جامد می‌باشند. به دلیل این‌که نوار مشخصه‌ای از ناخالصی در فاز کریستالی مشاهده نشد، محصول واکنش خلوص بالایی دارد.

ریخت شناسی، ساختار و اندازه ذره‌های سنتز شده به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ ریخت شناسی کمپلکس $[Pb_2(C_2Cl_3O_2)_2(NO_3)_2(C_{12}H_8N_2)_2]_n$ را که به‌وسیله روش سونوشیمیایی در سه غلظت متفاوت 0.15 ، 0.03 ، 0.02 مولار از نیترات سرب تهیه شده است نشان می‌دهد. میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که اندازه نانو ذره‌ها به ترتیب $64/49$ نانومتر، $83/85$ نانومتر و $99/73$ نانومتر است و ذره‌ها با اندازه مناسب در غلظت 0.15 مولار از سرب نیترات به دست می‌آید (شکل ۵ الف). ریخت شناسی و اندازه ذره‌های نانو ساختارها بستگی به غلظت مواد اولیه دارند و مقایسه بین نمونه‌ها با غلظت‌های گوناگون نشان می‌دهد که کاهش غلظت مواد اولیه باعث کاهش اندازه ذره‌ها و

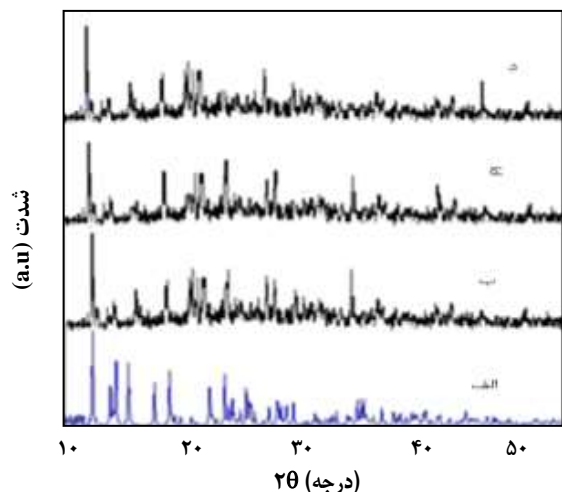
تری کلرو استیک اسید در مخلوط آب و متانول در پروب التراسونیک با فرکانس 20 کیلوهرتز و توان 600 وات قرار داده شد و 15 میلی‌لیتر محلول 0.15 مولار سرب(II) نیترات قطره‌قطره به مدت یک ساعت افزوده شد. رسوبات را صاف و با حلال آب شستشو داده و در دمای آزمایشگاه خشک شد. این کار برای غلظت‌های 0.02 مولار و 0.03 مولار سرب(II) نیترات تکرار شد.

نوارهای جذبی طیف FT-IR (cm^{-1}) در غلظت‌های متفاوت از سرب (II) نیترات: 3040 (m)، 1652 (vs)، 1506 (m)، 1416 (m)، 1320 (m)، 827 (s)، 718 (s)، 674 (vs)

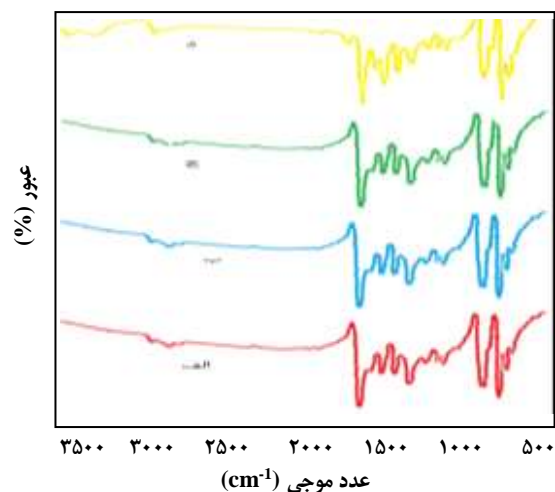
نتیجه‌ها و بحث

واکنش بین سرب نیترات $Pb(NO_3)_2$ و 10 -فنانترولین $C_{12}H_8N_2$ ، تری کلرو استیک اسید Cl_3CCOOH در حلال متانول CH_3OH ، منجر به تشکیل پلیمر کوئوردیناسیون جدید یک بعدی $[Pb_2(C_2Cl_3O_2)_2(NO_3)_2(C_{12}H_8N_2)_2]_n$ شد. نانو ساختار ترکیب 1 در محلول آبی به‌وسیله موج التراسونیک سنتز شد درحالی‌که تک‌بلور ترکیب 1 بروش گرادیان گرمایی (روش لوله شاخه‌دار) سنتز شده بود [۸]. شکل ۱ ساختار ORTEP بلور سنتز شده و شکل ۲ چگونگی اتصال لیگاندها را به یکی از اتم‌های سرب نشان می‌دهد.

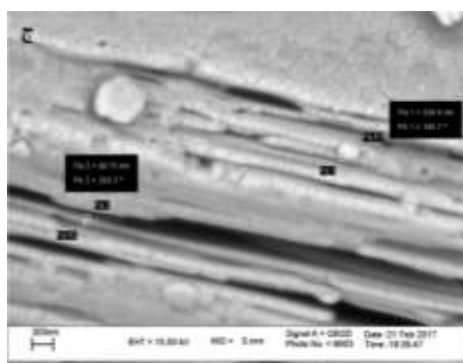
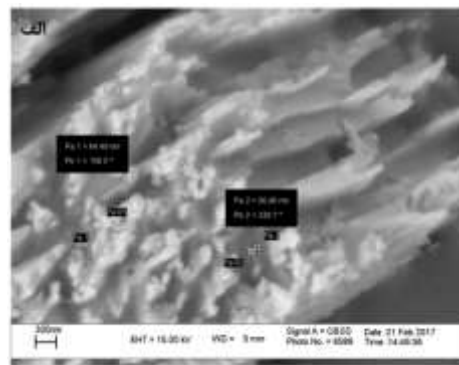
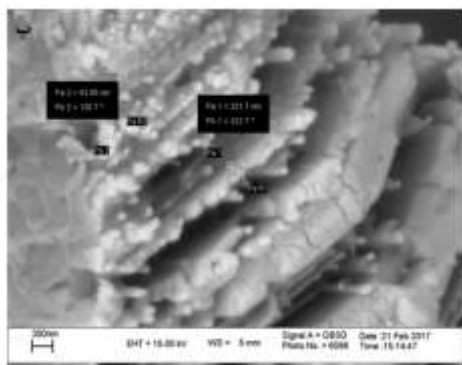
تجزیه عنصری و طیف FT-IR نانو ذره‌های سنتز شده به روش سونوشیمیایی و مواد توده‌ای سنتز شده به روش لوله شاخه‌دار غیرقابل تشخیص و به طور کامل بر هم منطبق هستند (شکل ۳). در طیف FT-IR این ترکیب‌ها نوار جذبی 3042 cm^{-1} و 3095 cm^{-1}



شکل ۴ - الگوی XRD، الف) شبیه‌سازی شده از داده‌های کریستالوگرافی، ب) نانو کمپلکس سنتز شده به روش سونوشیمیایی در غلظت ۰/۰۱۵ مولار سرب (II) نیترات، ج) نانو کمپلکس سنتز شده به روش سونوشیمیایی در غلظت ۰/۰۲ مولار سرب (II) نیترات، د) نانو کمپلکس سنتز شده به روش سونوشیمیایی در غلظت ۰/۰۳ مولار سرب (II) نیترات.



شکل ۳ - طیف FT-IR، الف) بلور $[Pb_2(C_2Cl_3O_2)_2(NO_3)_2(C_{12}H_8N_2)_2]_n$ ، ب) نانو کمپلکس سنتز شده به روش سونوشیمیایی در غلظت ۰/۰۱۵ مولار سرب (II) نیترات، ج) نانو کمپلکس سنتز شده به روش سونوشیمیایی در غلظت ۰/۰۲ مولار سرب (II) نیترات، د) نانو کمپلکس سنتز شده به روش سونوشیمیایی در غلظت ۰/۰۳ مولار سرب (II) نیترات.



شکل ۵ - تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو ساختار به دست آمده از سونوشیمی الف) غلظت ۰/۰۱۵ مولار سرب (II) نیترات، ب) غلظت ۰/۰۲ مولار سرب (II) نیترات، ج) غلظت ۰/۰۳ مولار سرب (II) نیترات.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی IR، پراش پرتو X پودری (XRD) شناسایی شد. برای تهیه نانو ذرات ترکیب ۱ سه غلظت گوناگون از مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از تصویرهای SEM مشخص شد که ریخت شناسی و اندازه نانو ذره‌ها به غلظت مواد اولیه بستگی دارد و با کاهش غلظت مواد اولیه اندازه نانو ذرات نیز کاهش یافته و مورفولوژی ترکیبات یکنواخت‌تر می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۹/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۱۶

همچنین منجر به تشکیل نانو ذرات با ریخت شناسی یکنواخت می‌شود. بنابراین اندازه ذره‌های تولیدشده با استفاده از غلظت‌های پایین مواد اولیه کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

یک پلیمر کوئوردیناسیون جدیدی از سرب (II)، $[Pb_2(C_2Cl_3O_2)_2(NO_3)_2(C_{12}H_8N_2)_2]_n$ (۱) در اندازه نانو به روش سونوشیمیایی در غلظت‌های گوناگون سنتز شد و با ساختار بلوری آن مقایسه شد. نانو ساختارهای نوین با آنالیزهای

مراجع

- [1] Shahverdizadeh G.H., Hakimi F., Mirtamizdoust B., Soudi A., Talemi P., [Synthesis and Structural Characterization of New Lead\(II\) Discrete and Infinite Cage-Like Framework: A Precursor to Produce Pure Phase Nano-Sized Lead\(II\) Oxide](#), *J. Inorg Organomet Polym.*, **22**: 903- 909 (2012).
- [2] Karimi behzad S., Najafi E., Amini M., [Synthesis, Characterization and Optical Properties of Lead\(II\) Coordination Polymers and Nanosize Lead Oxide Core of Polymer](#), *Monatsh Chem.*, **146**: 35- 45 (2015).
- [3] Hashemi L., Morsali A., [Sonochemical Synthesis of a New Nano Lead \(II\) Coordination Polymer with 2,5-bis\(2-pyridyl\)-3,4- diaza-2,4-hexa Diene Ligand](#), *JNS.*, **1**: 89- 93 (2012).
- [4] Haddadian H., Aslani A., Morsali A., [Syntheses of PbO Nano-Powders Using New Nano-Structured Lead \(II\) Coordination Polymers](#), *Inorg.Chim.Acta.*, **362**: 1805- 1809 (2009).
- [5] Di L., Zhong, Guo-Qing Zh., Qing Z., [Solid-Solid Synthesis, Crystal Structure and Thermal Decomposition of Copper\(II\) Complex of 2-Picolinic Acid](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **35**: 21-29 (2016)
- [6] Golchoubian H., Shirvan A., [Synthesis and Characterization of Homo and Heterobimetallic Complexes with a Dicompartamental Macrocyclic Ligand Containing Propionitrile Pendent Arms](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **33**: 9-20 (2014).
- [7] Aghabozorg H., Firouzi N., Roshan L., Mirzaie M., Shokrollahi A., Aghaei R., Aghlmandi Z., [X-Ray, Crystal Structure and Solution Phase Studies of a Polymeric Sr Compound](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **30**: 1-11 (2011).
- [8] Shahverdizadeh G., Weng Ng S., Tiekink E., Mirtamizdoust B. ., [Catena – Poly \[\[1,10-phenanthroline- k² N,N'\] lead \(II\)-di-μ-nitrato-k³ O,O':-O";K³ O:O"-\[\(1,10-phenanthroline – k²N,N'\)lead \(II\)\]-bis\(μ-2,2,2-trichloro –acetato-k²O:O'\)\]](#), *Acta Cryst.*, **68**: 237-241 (2012).

- [9] Ranjbar M., Yousefi M., Sonochemical Synthesis and Characterization of a Nano-Sized Lead (II) Coordination Polymer, A New Precursor for the Preparation of PbO Nanoparticles, *Int.J.Nanosci.Nanotechnol.*, **12**: 109-118 (2016).
- [10] Mirtamizdoust B., Travnicek Z., Hanifehpour Y., Talemi P., Synthesis and Characterization of Nano-Peanuts of Lead (II) Coordination Polymer $[Pb(qcnh)(NO_3)_2]_n$ with Ultrasonic Assistance: A New Precursor for the Preparation of Pure-Phase Nano-Sized PbO, *Ultrason.Sonochem.*, **34**: 255-261 (2017).
- [11] Hashemi L., Morsali A., Highly Efficient Syntheses of Nano Mixed-Anions Lead (II) Thiocyanate/Nitrate and Lead (II) Thiocyanate Coordination Polymers by Sonochemical Process, *Ultrason.Sonochem.*, **24**: 146- 149 (2015).
- [12] Soltanian Fard M., Rastaghi F., Synthesis and Characterization of a New Nano Lead (II) Three-Dimensional Coordination Polymer with 8- hydroxyl Quinolin Ligand by Sonochemical Method: A Precursor for Preparation of PbO Nano-Structure, *J. Molec. Struct.*, **1063**: 289-294(2014).
- [13] Chakaborty S., Tyagi P., Tai D., Lee G., Peng S., A Lead (II) 3D Coordination Polymer Based on a Marine Cyclic Peptide Motif, *Molecules*, **18**: 4972- 4985 (2013).
- [14] Chen Q., Fangwang X., MingHu H., Wang J., An R., Xin dong F., Lin Yang M., Lin Xue G., Effect of pH on the Construction of Lead Coordination Polymers by the Diverse Coordination Modes of sulfonate Functionalized Imidazophenanthroline Derivative Ligand, *Polyhedron.*, **81**: 517-524 (2014).
- [15] Akhbari K., Beheshti S., Morsali A., Bruno G., Studies the Effects of Ultrasonic Irradiation and Dielectric Constants of Solvents on Formation of Lead(II) Supramolecular Polymer; New Precursors for Synthesis of PbO Oxides, *Ultrason. Sonochem.*, **31**: 36- 44 (2016).
- [16] Mohaghegh F., Akhbari K., Phuruangrat A., Preparation of Thallium Nanomaterials From Thallium (I) Coordination Polymers Precursors Synthesized by Green Sonochemical and Mechanochemical Processes., *Ultrason. Sonochem.*, **40**: 594-600 (2018).
- [17] Hazrati Z., Akhbari K., Phuruangrat A., The Effects of Altering Reaction Conditions in Green Sonochemical Synthesis of a Thallium (I) Coordination Polymer and in Achieving to Different Morphologies of Thallium, *Ultrason. Sonochem.*, **39**: 662- 668 (2017).
- [۱۸] فروغی راد، سحر؛ خطیب زاده، مرضیه؛ تهیه سبز نانوذره‌های نقره مورد استفاده در جوهرهای رسانا به روش سونوشیمیایی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۴: ۹-۱ (۱۳۹۴).
- [19] Aslani A., Morsali A., Zeller M., Nano-Structures of Two New Lead (II) Coordination Polymers: New Precursors for Preparation of PbS Nano-Structures, *Solid State Sciences*, **10**: 1591-1597 (2008).
- [20] Zhang Q., Lu C., Synthesis and Characterization of a Lead (II) Complex $[Pb(Phen)(H_2O)(NO_3)_2]$ (Phen=1,10 – phenanthroline), *J. Chem. Cryst.*, **35**: 795- 798 (2009).

- [21] Zhang L., Liang W., Chang Y., Yuan. M., Ng S W., [Syntheses, Characterization and Luminescent Properties of Two Lead \(II\) Fumarate Metal-Organic Frameworks](#), *Polyhedron.*, **28**: 647- 652 (2009).
- [22] Foreman J., GelbrichT., Hursthouse M.B., Plater M.J., [Hydrothermal Synthesis and Characterisation of Lead \(II\) Benzene-1, 3, 5- Tricarboxylate \[Pb₃BTC₂\].H₂O: a lead\(II\) Carboxylate Polymer](#), *Inorg. Chem. Commun.*, **3**: 234-240 (2000).
- [23] Nakamoto K.," [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds](#)," John Wiley and Sons, Inc., NewYork (2006).