



بکارگیری واکنش مکانوشیمیایی تعویض کاتیون برای سنتز سبز نانورشته‌های یک بسیار کوئوردیناسیونی آلی-فلزی

ژاله مرادی^۱ | کامران اخباری^{۱*}

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران

چکیده: نانوساختارهای بسیار سوپرامولکولی $[Zn(BPD)(H_2O)]_n$ (۱)، $(H_2BPD = 1,1'-bi-2,2'-bipyridine)$ با فرایند سونوشیمی سنتز شد. تبدیل حالت-جامد نانوساختارهای ترکیب ۱ به نانورشته‌های بسیار کوئوردیناسیونی $[Ag_2(BPD)]_n$ (۲) از طریق واکنش تعویض کاتیون ترکیب ۱ با $AgNO_3$ مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌های پراش پرتو ایکس پودری (PXRD) و وزن‌سنجی حرارتی و تفاضل حرارتی (TG-DTA)، نشان داد که این تبدیل برگشت‌ناپذیر است. بررسی نتایج گزارش شده از ساختار بلوری این دو ترکیب نشان می‌دهد که در طی این فرایند، فضای کوئوردیناسیونی ZnO_4 در ۱ به $C_6...AgO_3Ag_2$ در ۲ تبدیل شده و بدین ترتیب طی این واکنش مکانوشیمیایی حالت جامد یک ترکیب آلی-فلزی سنتز شد.

واژگان کلیدی: بسیار کوئوردیناسیونی، آلی-فلزی، سونوشیمی، مکانوشیمی، نانوساختار.

akhbari.k@khayam.ut.ac.ir

طراحی و ساخت بسپارهای کوئوردیناسیونی با سرعت زیادی طی دهه‌های گذشته افزایش یافته است [۷]. بسیار کوئوردیناسیونی شامل واحدهای سازنده‌ی اولیه، یعنی یون‌های فلزی مرتبط شده به‌وسیله لیگاندهای آلی پل‌ساز است. لیگاندهای آلی به‌عنوان گروه‌های اتصال دهنده‌ی یون‌های فلزی عمل می‌کنند. ساختار بسپارهای کوئوردیناسیونی ارتباط نزدیکی با ویژگی آن‌ها دارد. آن‌ها ویژگی شیمیایی و فیزیکی متنوعی همچون، مساحت سطح ویژه بالا، اندازه منافذ قابل تنظیم، تنوع شیمیایی عالی و پایداری حرارتی به‌نسبت بالا را نشان می‌دهند [۸]. فاکتورهای متفاوتی مانند ماهیت و ظرفیت عنصر فلزی، قابلیت لیگاند، نسبت فلز/لیگاند و شرایط واکنش می‌توانند در طراحی بسپارهای کوئوردیناسیونی موثر باشند [۹]. به‌طور کلی انتخاب لیگاند و یون فلزی نقش مهمی، نه تنها در طراحی ساخت بلکه در کنترل توپولوژی ایفا می‌کند. خودتجمعی واحدهای ساختاری مولکولی با

۱- مقدمه

طراحی و ساخت و ساز ترکیبات متفاوت سوپرا مولکولی با استفاده از پیوند های غیر کووالانسی امکان پذیر هستند [۱]. شیمی مولکولی بر پیوندهای کووالانسی متمرکز شده در حالی که شیمی سوپرا مولکولی، برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی برگشت‌پذیر و ضعیف‌تر را مورد بحث و بررسی قرار می‌دهد. این نیروها و برهم‌کنش‌ها شامل پیوند هیدروژنی، کوئوردیناسیون فلزی، نیروهای آبریز، نیروهای واندروالس، برهم‌کنش‌های هالوژنی، برهم‌کنش‌های فلزدوستی، برهم‌کنش‌های فلز-کربن، برهم‌کنش‌های آگوستیک، برهم‌کنش‌های انباشتگی $\pi-\pi$ و اثرات الکترواستاتیک هستند [۲-۶]. بسیار کوئوردیناسیونی یک اصطلاح توصیفی کلی برای زنجیرهای نامتناهی است که از لیگاندهای پل‌دهنده بین یون‌های فلزی تشکیل شده است.

هدف معماری‌های نانومقیاس، با توجه به چشم‌انداز کاربردهای بالقوه این سیستم‌ها در حوزه فناوری نانو، نشان‌دهنده یکی از اهداف عمده شیمی ابرمولکولی و علم مواد است [۱۰]. به نظر می‌رسد که استفاده از بسپارهای کوئوردیناسیونی به‌عنوان موادی در برنامه‌های کاربردی فناوری نانو بسیار گسترده باشد. مقیاس نانومتری مواد اغلب نشان‌دهنده‌ی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جالب وابسته به اندازه است که در آنالوگ‌های بالک شان مشاهده نمی‌شود. به‌طورکلی، چندین عامل متفاوت از جمله ساختار، مورفولوژی، شکل، اندازه، فاز و آرایش مواد جامد در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بسپارهای کوئوردیناسیونی موثر است. نانو بسپارهای کوئوردیناسیونی دارای حداقل یک پس در مقیاس نانو هستند و به دلیل افزایش سطح، ویژگی‌های مفیدی نشان می‌دهند. از آنجا که ویژگی و کاربردهای متنوعی در بسپارهای کوئوردیناسیونی مشاهده می‌شود، سنتز این بسپارها در ابعاد نانومتری باعث بهبود این ویژگی می‌شود و کاربرد آن‌ها را در صنایع گوناگون بهینه می‌نماید. به‌همین دلیل سنتز این بسپارها در ابعاد نانو و مطالعه تغییرات مشاهده شده در ساختار آن‌ها جالب توجه خواهد بود. با پایین آمدن ابعاد بسپارهای کوئوردیناسیونی تا حد نانو این مواد در گستره وسیع‌تری از جمله کاتالیست، تصویربرداری پزشکی، الکترونیک، جداسازی و حامل‌های دارو کاربرد خواهند داشت. در رابطه با نانوبسپارهای کوئوردیناسیونی روش‌های سنتز متفاوتی وجود دارد که از آن جمله می‌توان روش سنتز با استفاده از روش سونوشیمی و روش مکانوشیمیایی را نام برد [۱۱ و ۱۲]. علم سونوشیمی با قسمتی از شیمی سر و کار دارد که در آن امواج التراسونیک منجر به انجام واکنش‌ها می‌شود. سونوشیمی یک حوزه ی پژوهشی است که در آن مولکول‌ها تحت یک واکنش شیمیایی قرار می‌گیرند و این امر با توجه به کاربرد پرتو قدرتمند التراسونیک محقق می‌شود [۱۳]. هیچ واکنش مستقیمی بین امواج التراسونیک و مولکول‌ها نمی‌تواند مسئول واکنش‌های شیمیایی باشد. امواج التراسونیک به علت پدیده ی حفره‌سازی شامل ایجاد، رشد و فروپاشی آنی حباب‌ها در مایع، موجب تغییرات شیمیایی می‌شوند. همچنین، می‌توانند نقاط داغ محلی را با درجه حرارت حدود 500°C ، فشار حدود 500 atm و طول عمر در حد چند میکروثانیه را تولید نمایند [۱۴]. یکی از بحث‌های داغ و جذاب در زمینه بسپارهای

کوئوردیناسیونی انتقالات ساختاری در آن‌ها است. از آنجایی که انتقال از یک ساختار به ساختاری دیگر در نتیجه‌ی حرکات محدود مولکول‌ها در حالت جامد مشکل است، انتقالات ساختاری حالت جامد در بسپارهای کوئوردیناسیونی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۵ و ۵]. به‌طور معمول، گرما، نور و نیروهای مکانوشیمیایی محرک‌های لازم برای انجام انتقالات ساختاری هستند. برای ترویج واکنش‌های حالت جامد روش‌های مکانوشیمیایی مانند سایش با یک هاون و دسته هاون مؤثر است. این روش یک مسیر جایگزین، برای اجتناب از مصرف مقادیر زیادی حلال فراهم می‌کند و به طور گسترده‌ای در سنتز نانوبسپارهای کوئوردیناسیونی استفاده می‌شود [۶ و ۵]. از مزایای این روش افزون بر دوست‌دار محیط زیست بودن (جلوگیری از مصرف مقدار زیادی از حلال‌ها و اجتناب از دماهای بالا)، می‌توان به بازده فراورده بیشتر، زمان کوتاه‌تر برای سنتز و کارایی بالاتر در استفاده از واکنشگر مناسب و صرفه‌جویی در انرژی اشاره کرد. انتقالاتی که به کمک روش‌های مکانیکی صورت گرفته‌اند، نسبت به سایر روش‌های سنتز سنتی از مزیت‌های منحصربفردی برخوردار هستند. تعدادی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی با موفقیت به میکرو و نانوکره‌ها، میله‌ها، فیبرها و ... فرآوری شده‌اند. همچنین، نشان داده شده است که این آسیاب کردن در انواع متفاوتی از انتقالات ساختاری به‌علت از دست رفتن یا جذب حلال، حرکت پدال مانند و حرکات قطعات مولکولی در اثر نیروی مکانیکی، نتیجه بخش است. چنین انتقالاتی به‌وسیله آسیاب کردن مکانوشیمیایی را نمی‌توان مستقیم به‌وسیله بلور نگاری پرتو ایکس تک بلور مورد بررسی قرار داد، گرچه ساختارها را می‌توان از طریق پراش پرتو ایکس پودری (PXRD) در بسیاری از موارد حل کرد. مکانوشیمی امروزه با همه انواع ممکن ترکیبات سر و کار داشته و دامنه کاربردهایش از زیست‌شناسی و داروسازی تا پردازش مواد معدنی، زمین‌شناسی و کاتالیست گسترده است [۱۵]. هدف ما در این کار، سنتز سونوشیمیایی یک نانوبسپار کوئوردیناسیونی از روی (II) [۱۶] و تبدیل حالت جامد آن به یک نانوبسپار کوئوردیناسیونی از نقره (I) [۱۶] طی یک فرایند مکانوشیمی است. همچنین، برگشت‌پذیری این واکنش نیز با استفاده از فرایند مکانوشیمی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

تمامی واکنش دهنده‌ها و مواد اولیه به صورت تجاری در دسترس بوده و مورد استفاده قرار گرفتند. مواد واکنش دهنده‌ی استفاده شده، 10^{-1} بی‌فیل- 202^1 -دی کربوکسیلیک اسید 97% ، پتاس 98% ، روی (II) استات دوآبه 99% و نقره (I) نیترات 99% بوده‌اند که همگی از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شده‌اند. نمودار ساختار مولکولی با استفاده از برنامه‌ی Mercury آماده شده است. نمونه‌ها با ترازوی آنالیتیکی Libror AEG-120 با دقت یک میلی‌گرم اندازه‌گیری شده‌اند. حمام اولتراسونیک PARSONIC 15S (با فرکانس 28 KHz)، برای استفاده از امواج التراسونیک به کار گرفته شد. طیف IR با استفاده از یک طیف سنج FTIR به‌وسیله‌ی دستگاه طیف‌سنج شرکت Bremen Bruker آلمان مدل Equinox 55 به صورت قرص KBr گرفته شده است. پراش پودری پرتوی ایکس با استفاده از دستگاه XRD، PHILIPS مدل PW1800 و ولتاژ 40 KV اندازه‌گیری شده و با استفاده از تابش $\text{Cu K}\alpha$ مونوکروماتیزه شده است. نمونه‌ها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، ساخت شرکت KYKY و مدل EM 3200 با پوشش طلا شناسایی و مشخص شدند. رفتار حرارتی نمونه‌ها با دستگاه PL-STA 1500 در گستره دمایی $20-1000^\circ\text{C}$ در اتمسفر نیتروژن اندازه‌گیری شد.

۲-۲- سنتز $[\text{Zn}(\text{BPD})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (۱) به وسیله‌ی فرایند سونوشیمی

برای سنتز بسیار کوئوردیناسیونی $[\text{Zn}(\text{BPD})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (۱)، 6 mmol ($1/45\text{ g}$) از لیگاند H_2BPD (10^{-1} بی‌فیل- 202^1 -دی کربوکسیلیک اسید) در 10 ml آب مقطر حل شد و با محلولی متشکل از 12 mmol از KOH ($0/67\text{ g}$) در 10 ml آب مقطر، مخلوط و به مدت 2 ساعت در دمای 100°C هم‌زده شد، محلول حاصل تا رسیدن به دمای اتاق سرد شد. سپس، ظرف واکنش در یک حمام التراسونیک قرار داده شد. در ظرف دیگری، 6 mmol ($1/31\text{ g}$) از $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در 20 ml آب مقطر حل شد و این محلول بصورت قطره قطره به ظرف حاوی محلول لیگاند در حمام التراسونیک افزوده شد. پس از حدود 5 ساعت، رسوب

سفید رنگی به دست آمد که صاف و سپس در دمای اتاق خشک شد. این کمپلکس در دمای بالاتر از 300°C تجزیه شده و بازده آن $62/3\%$ ($1/21\text{ g}$) است. نوارهای مهم ظاهر شده در طیف IR این ترکیب عبارتند از:

IR (selected bands; in cm^{-1}): 679 m , 709 s , 754 s , 853 w , 956 w , 1045 w , 1112 w , 1160 w , 1277 m , 1402 vs , 1443 s , 1533 vs , 1580 s and $2700-3500\text{ br}$.

۲-۳- سنتز ترکیب $[\text{Ag}_2(\text{BPD})]_n$ (۲) به وسیله واکنش مکانوشیمیایی ترکیب ۱ با نقره (I) نیترات

این واکنش بین 4 mmol ($1/29\text{ g}$) از ترکیب $[\text{Zn}(\text{BPD})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (۱) با $9/0\text{ mmol}$ ($1/53\text{ g}$) از AgNO_3 انجام شد. این دو واکنش دهنده در هاون مخلوط و به مدت 30 دقیقه ساییده شدند. سپس، مخلوط 4 مرتبه با آب مقطر شست و شو داده شد تا نقره (I) نیترات واکنش نداده و روی (II) نیترات تولید شده در طی واکنش حذف شده و محصول خالص جدا گردد. این کمپلکس در دمای 195°C تجزیه شده و بازده آن $73/4\%$ ($1/34\text{ g}$) است. نوارهای مهم ظاهر شده در طیف IR این ترکیب عبارتند از:

IR (selected bands; in cm^{-1}): 676 m , 711 m , 752 s , 806 w , 844 w , 956 w , 1042 w , 1106 w , 1154 w , 1284 s , 1374 vs , 1516 vs .

۲-۴- بررسی قابلیت برگشت‌پذیری انتقال ساختاری حالت جامد ترکیب ۲ به ۱ با استفاده از روی (II) استات دوآبه

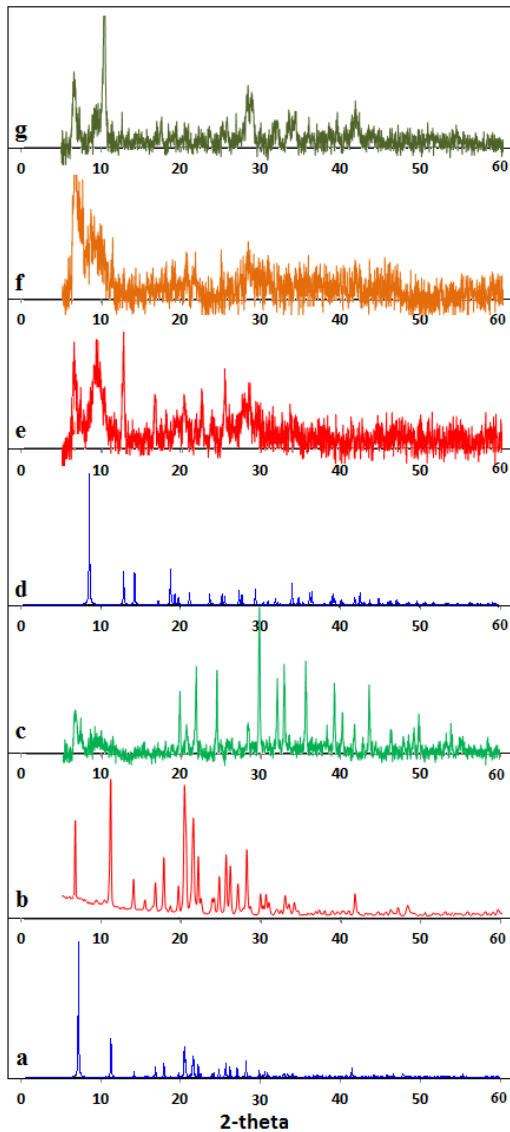
این واکنش بین 2 mmol ($0/910\text{ g}$) از ترکیب ۲ با $2/5\text{ mmol}$ ($0/550\text{ g}$) از $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ انجام شد. این دو واکنش دهنده در هاون مخلوط و به مدت 30 دقیقه به کمک چند قطره آب ساییده شدند. سپس، مخلوط 4 مرتبه با آب مقطر شست و شو داده شد تا محصول خالص جدا شود. برای رسوب به‌دست آمده دمای تجزیه 195°C مشاهده شد. نوارهای مهم ظاهر شده در طیف IR این ترکیب عبارتند از:

تبدیل حالت جامد ترکیب ۱ به بسیار کوئوردیناسیونی نقره از $[Ag_2(BPD)]_n \cdot BPD^{2-}$ گرفته شد [۱۶].

IR (selected bands; in cm^{-1}): 675 m, 712 m, 752 s, 805 w, 845w, 958 w, 1040 w, 1105 w, 1155 w, 1285 s, 1375 vs, 1517 vs.

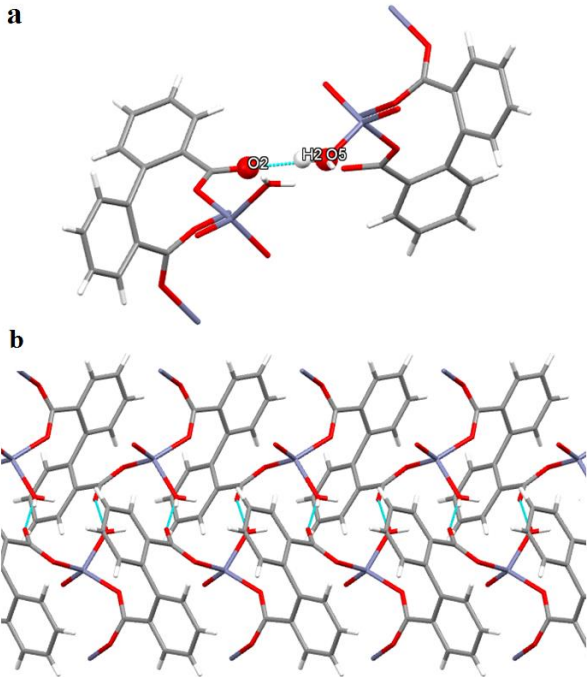
۳- نتایج و بحث

واکنش ۱ و ۱-بی فنیل-۲ و ۲-دی کربوکسیلیک اسید (H_2BPD)، پتاس و روی (II) استات دوآبه در آب مقطر تحت امواج التراسونیک منجر به تشکیل پودر سفید رنگی شد که در دمای اتاق خشک شد. مقایسه‌ی الگوهای XRD شبیه‌سازی شده از داده‌های تک بلور پرتو ایکس $[Zn(BPD)(H_2O)]_n$ (۱) [۱۶]، (شکل ۱-a)، و پودر آماده شده از آن (شکل ۱-b)، تشکیل ترکیب ۱ را تایید می‌کند. شکل ۲-a نشان دهنده رفتار کوئوردیناسیونی لیگاند BPD^{2-} در ترکیب ۱ است. همانطور که مشاهده می‌شود، BPD^{2-} در این ترکیب به‌عنوان یک لیگاند سه دندانه عمل کرده و به سه اتم روی متصل شده است (شکل ۲-a). یک گروه کربوکسیلات این لیگاند بصورت پل شونده به دو اتم روی و گروه کربوکسیلات دیگر این لیگاند از طریق یک اتم اکسیژن به یک اتم روی دیگر متصل شده است (شکل ۲-a). فضای کوئوردیناسیونی اطراف اتم روی نیز در این ترکیب به شکل ZnO_4 است (شکل ۲-a). سه اتم اکسیژن از سه گروه کربوکسیلات و یک اتم اکسیژن از مولکول آب به هر اتم روی کوئوردینه شده است (شکل ۲-a). با گسترش واحد های ساختاری اولیه در این ترکیب در می‌یابیم که ترکیب ۱ یک بسیار کوئوردیناسیونی یک‌بعدی گسترش یافته در امتداد محور c کریستالوگرافی است (شکل ۲-b). همانطور که در شکل ۳-a مشاهده می‌شود، تشکیل پیوند هیدروژنی بین هیدروژن مولکول آب کوئوردینه به اتم روی در یک واحد بی‌تقارن از ترکیب ۱ با اتم اکسیژن آزاد در گروه کربونیل واحد بی‌تقارن مجاور منجر به تشکیل یک بسیار سوپرامولکول می‌شود (شکل ۳-b). تصویر SEM از پودر به دست آمده، نشان داد که میکروساختارهای بی‌شکلی از ترکیب ۱ تحت امواج التراسونیک تشکیل شده است (شکل ۳-a). ترکیباتی با یون روی (II)، با شعاع واندروالسی $1/39 \text{ \AA}$ ، از نظر ساختار و ویژگی شیمیایی مشابه ترکیبات نقره (I)، با شعاع واندروالسی $1/72 \text{ \AA}$ است [۱۷]. بنابراین، تصمیم به بررسی امکان



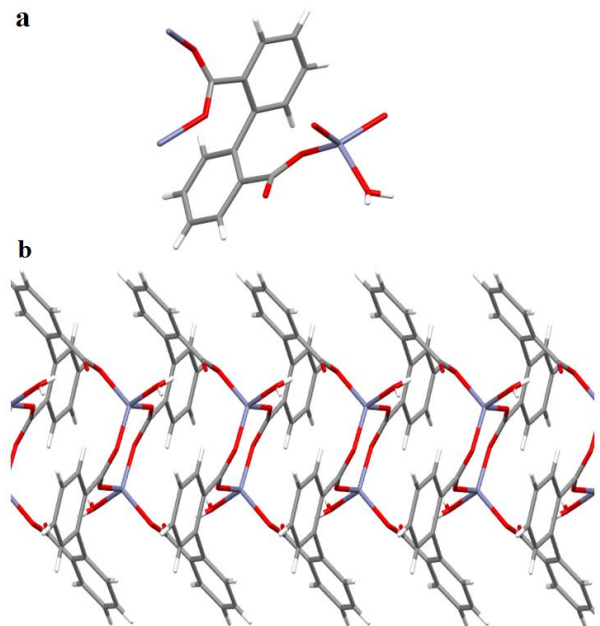
شکل ۱: الگوهای XRD: (a) الگوی شبیه‌سازی شده از داده‌های تک بلور ترکیب $[Zn(BPD)(H_2O)]_n$ (۱)، (b) ترکیب ۱ که تحت امواج التراسونیک سنتز شد، (c) ترکیب ۱ پس از واکنش مکانوشیمیایی حالت جامد با مقدار اضافی $AgNO_3$ (d)، الگوی شبیه‌سازی شده از داده تک بلور ترکیب $[Ag_2(BPD)]_n$ (۲)، (e) فاز خالص ترکیب ۲، (f) نانوساختارهای ترکیب ۲ پس از واکنش مکانوشیمیایی حالت جامد با مقدار اضافی $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (g) فاز خالص بدست آمده از شستشوی مخلوط حاصل از مرحله پیش.

در ترکیب ۲، BPD^{2-} به‌عنوان یک لیگاند پل‌دهنده بین شش یون نقره عمل می‌کند (شکل ۲-a). دو گروه کربوکسیلات در ترکیب ۲، رفتار کوئوردیناسیونی مشابهی داشته و یکی از اتم‌های اکسیژن



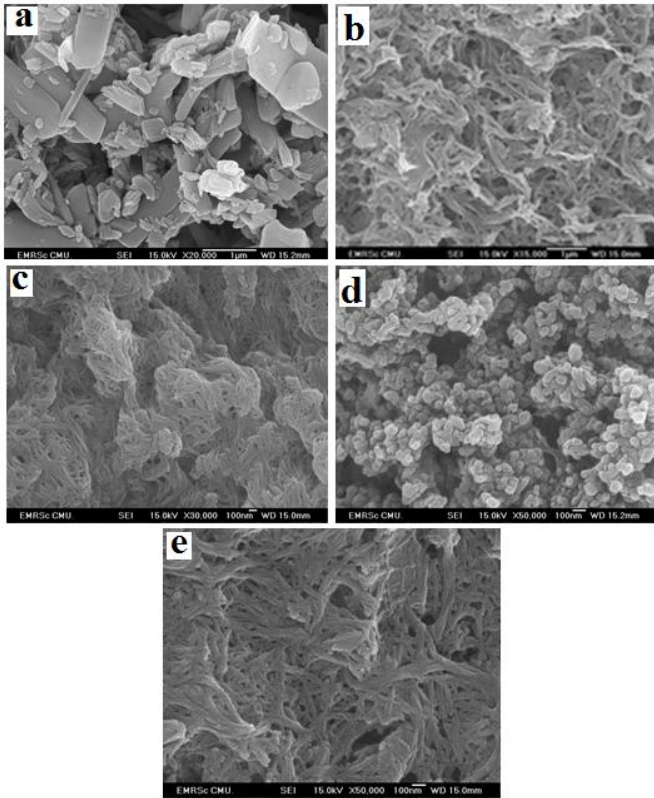
شکل ۳: (a) نمایشی از نحوه تشکیل پیوند هیدروژنی و (b) تشکیل یک بسیار سوپرامولکولی در ترکیب ۱ از طریق پیوند هیدروژنی (Zn = آبی، C = خاکستری، O = قرمز و H = سفید).

گروه کربوکسیلات به یک اتم نقره کوئوردینه شده و دیگری بین دو اتم نقره پل شده است (شکل ۵-a). فقط یک نوع یون نقره در ترکیب ۲ وجود دارد که با سه اتم اکسیژن از سه گروه کربوکسیلات متفاوت از لیگاندهای BPD^{2-} کوئوردینه شده است (شکل ۵-a). پیوند فلز-فلز نیز در ترکیب ۲ وجود دارد (شکل ۵-a) [۱۶]. شکل ۵-b نشان‌دهنده یک زنجیره نواری شکل از پیوند فلز-فلز در ترکیب ۲ است. در نهایت می‌توان ترکیب ۲ را به عنوان بسیار کوئوردیناسیونی دوبعدی گسترش یافته در امتداد محور *b* کریستالوگرافی در نظر گرفت (شکل ۵-c). بررسی‌های بیشتر در رابطه با ساختار ترکیب ۲ نشان داد که این ترکیب یک بسیار کوئوردیناسیونی آلی-فلزی بوده و در آن برهم‌کنش‌های فلز-کربن وجود دارد.



شکل ۴: (a) نمایشی از کره کوئوردیناسیون اطراف یون فلزی Zn^{2+} و رفتار کوئوردیناسیونی لیگاند BPD^{2-} و (b) تشکیل بسیار کوئوردیناسیونی یک بعدی در امتداد محور *c* کریستالوگرافی در ترکیب ۱ (Zn = آبی، C = خاکستری، O = قرمز و H = سفید).

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، تماس نزدیکی بین اتم نقره از یک واحد بی تقارن ترکیب ۲ با یکی از حلقه‌های آروماتیک لیگاند BPD^{2-} از واحد بی تقارن مجاور وجود داشته و در نهایت می‌توان فضای کوئوردیناسیونی اطراف فلز را بصورت $C_{6...}AgO_3Ag_2$ در نظر گرفت. در گونه‌های گزارش شده مشابه، فاصله $Ag...C$ در گستره $2.82-3.37 \text{ \AA}$ گزارش شده است [۱۸]. همچنین، مجموع شعاع واندروالسی اتم‌های C و Ag برابر با 3.45 \AA است [۱۷]. بنابراین، با توجه به تماس بسیار نزدیک حلقه آروماتیک با اتم نقره در ترکیب ۲، می‌توان آنرا یک ترکیب آلی-فلزی در نظر گرفت. به منظور در نظر گرفتن احتمال تبدیل ترکیب ۱ به ۲، واکنش مکانوشیمیایی حالت جامد ۱ با مقدار $AgNO_3$ اضافی مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه‌ی الگوهای XRD ترکیب ۱ پس از واکنش مکانوشیمیایی حالت جامد با $AgNO_3$ اضافی (شکل ۱-c) و الگوی شبیه‌سازی شده‌ی آن از داده‌های پرتو ایکس تک بلور از ترکیب ۲ (شکل ۱-d)، تایید کرد که فرایند تبادل یونی روی با نقره رخ داده است. سپس، $Zn(NO_3)_2$ تولید شده و $AgNO_3$ واکنش نداده از مخلوط فراورده‌ها حذف شد تا فاز خالص ترکیب ۲ جداسازی شود (شکل ۱-e). تصویر SEM از مخلوط به

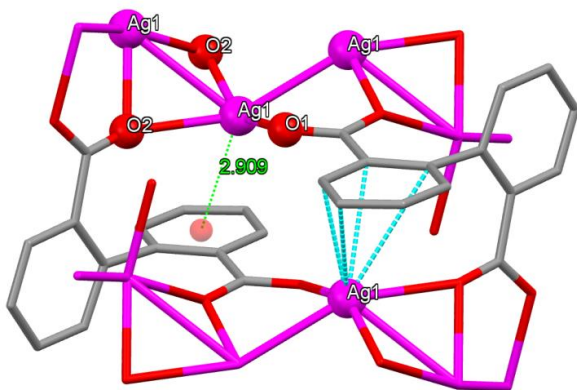


شکل ۴: تصاویر SEM؛ ترکیب ۱ (a) که تحت امواج التراسونیک سنتز شد، (b) ترکیب ۱ پس از واکنش مکانوشیمیایی حالت جامد با مقدار اضافی AgNO_3 (c)، فاز خالص ترکیب ۲، (d) نانوساختارهای ترکیب ۲ پس از واکنش مکانوشیمیایی حالت جامد با مقدار اضافی $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (e) فاز خالص بدست آمده از شستشوی مخلوط حاصل از مرحله قبل.

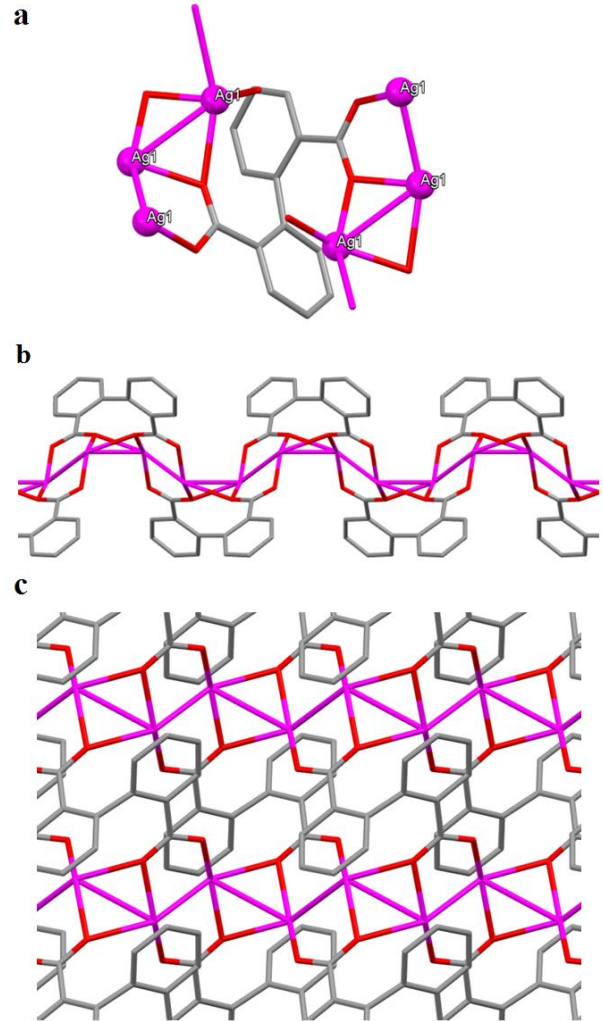
داده‌های TGA (شکل ۷-a) نشان داد که حذف گرماگیر مولکول آب از ترکیب $[\text{Zn}(\text{BPD})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (۱) در 145°C شروع می‌شود و این فرایند تا دمای 195°C با کاهش وزنی حدود $5/1\%$ (محاسبه شده $5/5\%$) ادامه می‌یابد. این مرحله با پیک گرماگیر در 186°C همراه است. ترکیب باقی‌مانده که ممکن است به عنوان ترکیب بدون آب، $[\text{Zn}(\text{BPD})]_n$ ، در نظر گرفته شود که تا 323°C پایدار است. فرایند تجزیه BPD^{2-} در گستره دمایی $323-800^\circ\text{C}$ با کاهش وزنی حدود $70/3\%$ (محاسبه شده $74/8\%$) همراه با یک اثر گرماگیر در 390°C رخ می‌دهد (شکل ۷-a). رفتار حرارتی ترکیب ۱ پس از واکنش مکانوشیمیایی حالت-جامد با AgNO_3 اضافی (شکل ۷-b) با ترکیب ۱ (شکل ۷-a) متفاوت است، که تشکیل ترکیب جدید ۲ در طی این تبدیل را اثبات می‌کند.

دست آمده از واکنش مکانوشیمیایی ترکیب ۱ با مقدار AgNO_3 اضافی، تشکیل نانورشته‌ها را نشان می‌دهد (شکل ۴-b). پس از شست و شوی مخلوط آماده شده با آب، تغییری در ریخت‌شناسی نانورشته‌ها ایجاد نشد (شکل ۴-c). الگوی XRD از ترکیب ۲ پس از سایش کمک شده با مایع با روی (II) استات دوآبه و چند قطره آب (شکل ۱-f) و پس از شستشوی آن (شکل ۱-g) به دلیل نویزهای موجود در الگوهای XRD چندان واضح نبوده و بر این اساس امکان اظهار نظر در رابطه با امکان برگشت پذیری این انتقال ساختاری حالت جامد وجود نداشت. الگوهای XRD برخی نمونه‌های سنتز شده (شکل ۱-c و ۱-e تا ۱-g) دارای نویزهای قابل توجهی هستند. این اثر را می‌توان به نشر فلئوئورسانسی نمونه‌های مربوط به ترکیب ۲ تحت تابش پرتو ایکس نسبت داد. این نویزها در شکل ۱-c (مربوط به ترکیب ۱) وجود نداشته و حضور آنها در شکل ۱-c و ۱-e تا ۱-g، خود تأییدی بر فرایند تبادل یونی روی با نقره و برگشت ناپذیری آن است. چراکه ترکیب ۲ دارای نشر فلئوئورسانسی تحت تابش پرتو ایکس بوده و این پدیده منجر به ظهور نویزهای مشاهده شده در الگوهای XRD مربوط به آن می‌شود. تصویر SEM ترکیب ۲ پس از واکنش مکانوشیمیایی با روی (II) استات دوآبه (شکل ۴-d) تشکیل نانوذرات و پس از شستشوی آن (شکل ۴-e) ایجاد دوباره نانورشته‌ها را نشان می‌دهد که خود می‌تواند شاهدهی برگشت‌ناپذیری تبدیل ترکیب ۲ به ۱ باشد. یک مقایسه بین ساختارهای ترکیبات $[\text{Zn}(\text{BPD})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (۱) و $[\text{Ag}_2(\text{BPD})]_n$ (۲) نشان داد که در طی تبادل یون Zn^{2+} با Ag^+ ، یک مولکول آب کوئوردینه شده حذف شده و یک اتم روی با دو اتم نقره در ترکیب ۲ جایگزین شد. در طی این تبادل BPD^{2-} با حالت کوئوردیناسیونی μ_3 در ترکیب ۱ با حالت کوئوردیناسیونی μ_6 در ترکیب ۲ جایگزین شد. همچنین فضای کوئوردیناسیونی ZnO_4 در ۱ به $\text{C}_6\text{AgO}_3\text{Ag}_2$ در ۲ تغییر پیدا نمود و بنابراین، طی این واکنش مکانوشیمیایی حالت جامد یک ترکیب آلی-فلزی سنتز شد.

کامل متفاوت از آنچه است که برای ترکیب ۱ مشاهده شده است (شکل ۷-ا). شکل ۷-ب نشان می‌دهد که نانورشته‌های مشاهده شده در شکل ۷-ج دارای رفتار حرارتی کاملاً مشابه با ترکیب ۲ (شکل ۷-د) است. بنابراین، گرچه الگوهای XRD (شکل ۷-ا تا ۷-د) اطلاعات مناسبی در رابطه با برگشت پذیری این فرایند در اختیار قرار نمی‌دهند، اما افزون بر تصاویر SEM که حفظ ریخت‌شناسی نانورشته‌ها را نشان می‌دهند، مطالعه رفتار حرارتی نمونه حاصل از واکنش برگشت تأیید می‌کند که این تبدیل حالت-جامد برگشت‌ناپذیر است. یون‌های نقره (I) به گروه‌های دهنده‌ی اکسیژن میل ترکیبی بسیار زیادی داشته به گونه‌ای که در حین انجام واکنش رسوب سفید رنگی میان لیگاندهای اکسیژن دهنده و نقره (I) تشکیل می‌شود [۲۱ و ۲۲]. بنابراین، به علت تشکیل کمپلکس پایدارتر، تبادل نقره (I) با روی (II) غیر ممکن شده است.



شکل ۶: نمایشی از پیوند فلز-کربن در ترکیب آلی-فلزی ۲ (Ag = بنفش، C = خاکستری و O = قرمز، اتم‌های هیدروژن برای وضوح بیشتر شکل حذف شده‌اند).



شکل ۵: (a) نمایشی از کره کوئوردیناسیون اطراف یون فلزی Ag^+ و رفتار کوئوردیناسیونی لیگاند BPD^{2-} ، (b) تشکیل بسپار کوئوردیناسیونی یک بعدی در امتداد محور a کریستالوگرافی و (c) تشکیل بسپار کوئوردیناسیونی دو بعدی در امتداد محور b کریستالوگرافی در ترکیب ۲ (Ag = بنفش، C = خاکستری و O = قرمز، اتم‌های هیدروژن برای وضوح بیشتر شکل‌ها حذف شده‌اند).

رفتار حرارتی ترکیب $[Ag_2(BPD)]_n$ (۲) پس از شست و شوی مخلوط به دست آمده از واکنش مکانوشیمی حالت-جامد (شکل ۷-د)، نشان می‌دهد که نانورشته‌های ترکیب ۲ تا $200^\circ C$ پایدار است. حذف گرماگیر BPD^{2-} در ترکیب ۲ در گستره دمایی $1000-200^\circ C$ و با کاهش وزنی حدود $52/7\%$ (محاسبه شده $53/0\%$) رخ می‌دهد (شکل ۷-د). رفتار حرارتی ترکیب ۲ پس از واکنش مکانوشیمی با روی (II) استات دوآبه اضافی نیز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷-د). رفتار حرارتی آن به تقریب شبیه به آن چیزی است که در شکل ۷-د مشاهده شده و که به‌طور

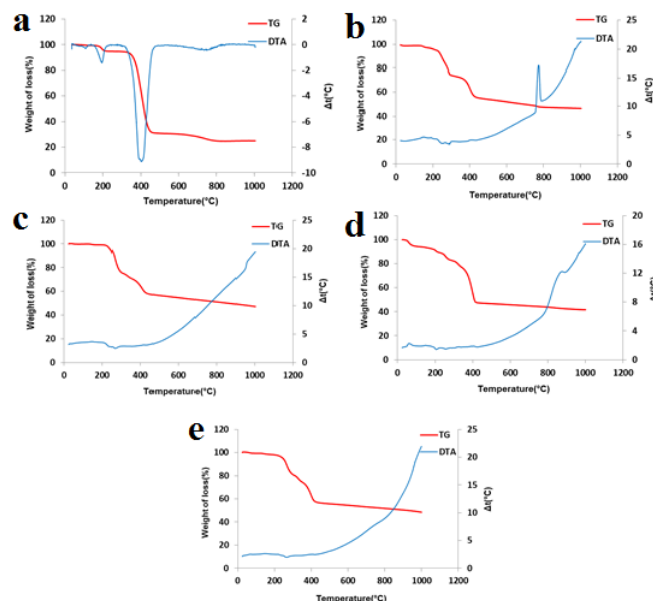
شد. یون‌های نقره (I) به گروه‌های دهنده‌ی اکسیژن میل ترکیبی بسیار زیادی داشته به گونه‌ای که در حین انجام واکنش رسوب سفید رنگی میان لیگاندهای اکسیژن دهنده و نقره (I) تشکیل می‌شود. بنابراین، به علت تشکیل کمپلکس پایدارتر، تبادل نقره (I) با روی (II) غیر ممکن است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه تهران در این پژوهش به شماره گرنت ۰۱/۱/۳۸۹۸۴۵ تشکر و قدردانی می‌کنند.

مراجع

- [1] H. Schmidbaur, "Arene complexes of univalent gallium, indium, and thallium". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24, 893-904, 1985.
- [2] P. J. Cragg, "A Practical guide to supramolecular chemistry". John Wiley & Sons, 2005.
- [3] Z. Moghadam, K. Akhbari, J. White, A. Phuruangrat, "A new potassium-based coordination polymer with hydrogen bonding and zigzag metallophilic interactions". *Appl Organometal Chem.*, 32, 4613-4620, 2018.
- [4] S. Yusefi, K. Akhbari, J. White, A. Phuruangrat, "Sonochemical synthesis of a two-dimensional supramolecular polymer with nanoporous morphology, linear thallophilic and covalent hydrogen-bonding interactions". *Appl Organometal Chem.*, 33, 4747-4752, 2019.
- [5] E. Mirzadeh, K. Akhbari, J. White, A. Phuruangrat, "Mechanochemical conversion of nano potassium hydrogen terephthalate to thallium analogue nanoblocks with strong hydrogen bonding and straight chain metallophilic



شکل ۷: رفتار حرارتی (a) ترکیب ۱ که تحت امواج التراسونیک سنتز شد، (b) ترکیب ۱ پس از واکنش مکانوشیمیایی حالت جامد با مقدار اضافی $AgNO_3$ (c)، فاز خالص ترکیب ۲، (d) نانو ساختارهای ترکیب ۲ پس از واکنش مکانوشیمیایی حالت جامد با مقدار اضافی $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (e) فاز خالص بدست آمده از شستشوی مخلوط حاصل از مرحله پیش.

۴- نتیجه گیری

با توجه به اهمیت واکنش‌های مکانوشیمیایی در شیمی سبز تبدیل حالت-جامد نانوبسپار سوپرامولکولی $[Zn(BPD)(H_2O)]_n$ (۱)، $H_2BPD = 1'$ و $1''$ بی‌فنیل-۲،۲-دی کربوکسیلیک اسید) که به وسیله‌ی فرایند سونوشیمی سنتز شد به نانورشته‌های یک بسپار کوئوردیناسیونی $[Ag_2(BPD)]_n$ (۲) از طریق واکنش تعویض کاتیون ترکیب ۱ با $AgNO_3$ مورد بررسی قرار گرفت. آنالیزهای پراش پرتو ایکس پودری (PXRD) و آزمون‌های وزن‌سنجی حرارتی و تفاضل حرارتی (TG-DTA)، نشان داد که این تبدیل برگشت‌ناپذیر است. در طی تبادل یون Zn^{2+} با Ag^+ ، یک مولکول آب کوئوردینه شده حذف شده و یک اتم روی با دو اتم نقره در ترکیب ۲ جایگزین شد. در طی این تبادل BPD^{2-} با حالت کوئوردیناسیونی μ_3 در ترکیب ۱ با حالت کوئوردیناسیونی μ_6 در ترکیب ۲ جایگزین شد. همچنین، فضای کوئوردیناسیونی ZnO_4 در ۱ به $C_6-AgO_3Ag_2$ در ۲ تغییر پیدا کرد و بدین ترتیب طی این واکنش مکانوشیمیایی حالت جامد یک ترکیب آلی-فلزی سنتز

- [12] F. Mohaghegh, K. Akhbari, A. Phuruangrat, "Preparation of thallium nanomaterials from thallium(I) coordination polymers precursors synthesized by green sonochemical and mechanochemical processes". *Ultrason. Sonochem.*, 40, 594–600, 2018.
- [13] K.S. Suslick, S.B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, "Sonochemical synthesis of amorphous iron". *Nature*, 353, 414-416, 1991.
- [14] M. Sugimoto, "Amorphous characteristics in spinel ferrites containing glassy oxides". *J. Magn. Chem. Mater*, 133, 460-462, 1994.
- [15] E. Boldyreva, "Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different? *Chem Soc Rev*, 42, 7719-7738, 2013.
- [16] X. Xu, Y. Lu, E. Wang, Y. Ma, X. Bai, "Metal-controlled assembly of coordination polymers with the flexible ligand 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxylate acid". *Cryst. Growth Des.* 6, 2029-2035, 2006.
- [17] A. Bondi, "van der Waals volumes and radii". *J. Phys. Chem.* 68, 441-451, 1964.
- [18] M. Munakata, L.P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, G.L. Ning, T. Kojima, "Supramolecular silver(I) complexes with highly strained polycyclic aromatic compounds". *J. Am. Chem. Soc.* 120, 8610-8618, 1998.
- [19] G.L. Ning, L.P. Wu, K. Sugimoto, M. Munaka, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, "Construction of 2-D multilayer structures: silver(I) complexes with linear aromatic compounds". *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2529 - 2536, 1999.
- interactions". *Appl Organometal Chem.*, 32,4402-4415, 2018.
- [6] Z. Moghadam, K. Akhbari, J. White, A. Phuruangrat, "Reversible desorption and absorption of water in a zinc-based coordination polymer nanostructure". *Polyhedron*, 153, 286–291, 2018.
- [7] R.P. Sharma, S. Kumar, P. Venugopalan, Th. Aree, P. Starynowicz, "Unusual coordination modes of ligand 2-chloro-5-nitrobenzene sulfonate: Synthesis, spectroscopic characterization, thermal and X-ray structural studies of metal 2-chloro-5-nitrobenzene sulfonate complexes, metal = Tl(I), Cu(II), Ag(I) and Pb(II)". *J.Mol.Struct*, 1107, 47-56, 2016.
- [8] A.Y. Robin, K.M. Fromm, "Coordination polymer networks with O- and N donors: What they are, why and how they are made". *Coord. Chem Rev*, 250, 2127–2157, 2006.
- [9] J. Zhang, Ch.Ch. Wang, "Three two-dimensional coordination polymers constructed from transition metals and 2,3-Norbornanedicarboxylic acid: hydrothermal synthesis, crystal structures and photocatalytic properties". *J. Mol. Struct*, 372, 23-26, 2016.
- [10] Y. Noori, K. Akhbari, A. Phuruangrat, F. Costantino, "Self-assembly through secondary interactions in formation of twodimensional lead (II) supramolecular polymer with nanosheets morphology". *J.Mol.Struct*, 1130, 311-318, 2017.
- [11] F. Shahangi Shirazi, K. Akhbari, "Sonochemical procedures; the main synthetic method for synthesis of coinage metal ion supramolecular polymer nano structures". *Ultrason. Sonochem.*, 31, 51–61, 2016.

[20] A.J. Blake, G. Baum, N.R. Champness, S.S.M. Chung, P.A. Cooke, D. Fenske, A.N. Khlobystov, D.A. Lemenovskii, W.S. Li, M. Schröder, "Long-range chain orientation in 1-D coordination polymers as a function of anions and intermolecular aromatic interactions". J. Chem. Soc. Dalton Trans., 4285-4291, 2000.

[21] K. Akhbari, A. Morsali, M. Zeller, "Unique Ag-C bonds, thermal, fluorescence, structural and solution studies of two-dimensional silver(I) coordination polymer". J. Organomet. Chem., 692, 3788-3795, 2007.

[22] R. Bashiri, K. Akhbari, A. Morsali, M. Zeller, "A three-dimensional Ag^I coordination polymer constructed via η^2 Ag-C bonds: thermal, fluorescence, structural and solution studies". J. Organomet. Chem., 693, 1903-1911, 2008.



Applying the Mechanochemical Reaction of Cation Exchange for Green Synthesis of an Organometallic Coordination Polymer Nanofibers

Zh. Moradi, K. Akhbari*

School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran

Abstract: Nanostructures of $[\text{Zn}(\text{BPD})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**), ($\text{H}_2\text{BPD} = 1,1'$ -biphenyl-2,2'-dicarboxylic acid) supramolecular polymer were synthesized by the sonochemical process. The solid-state conversion of compound **1** nanostructures to nanofibers of $[\text{Ag}_2(\text{BPD})]_n$ (**2**) coordination polymer was investigated by cation exchange reaction of compound **1** with AgNO_3 . X-ray diffraction (XRD) analyzes and thermogravimetric and differential thermal analyses (TG-DTA) have shown that this conversion is irreversible. Consideration the crystal structure of these two compounds, which were reported previously, shows that during this process, the ZnO_4 coordination sphere in **1** changed to $\text{AgO}_3\text{Ag}_2\cdots\text{C}_6$ in **2**, thus an organometallic compound was synthesized during this solid-state mechanochemical reaction.

Keywords: Coordination Polymer, Organometallic, Sonochemical, Mechanochemical, Nanostructure.