

تغییر فاز بلوری کمپلکس نیکل (II) پیریدین-۲ و ۶-دی‌کربوکسیلات تری هیدرات در دماهای مختلف

معصومه طباطبایی^{۱*}، میکائیل دوسک^۲، میکاسل پوجارویا^۲

۱- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد

۲- انسیتو فیزیک ASCR، پراگ، جمهوری چک

(دریافت مقاله: ۹۵/۸/۱۱، نسخه نهایی: ۹۵/۱۱/۲۶)

چکیده: یک کمپلکس نیکل با لیگاند پیریدین-۲ و ۶-دی‌کربوکسیلیک اسید با فرمول $[\text{Ni}(\text{pydcH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ تهیه شد و ساختار بلوری آن به کمک پراش پرتو X تک بلور در دو دمای مختلف ۲۹۶ K و ۱۲۰ K تعیین شد. پیریدین-۲ و ۶-دی‌کربوکسیلیک اسید از طریق یک گروه COOH پروتون‌زدایی شده است و دو لیگاند pydcH⁻ به صورت سه دندانه به اتم نیکل (II) هم‌آرایی شده و ساختار هشت‌وجهی انحراف یافته را ایجاد می‌کند. انتقال فاز سیستم بلوری با تغییر دما مشاهده می‌شود. در دمای ۲۹۶ K ترکیب در سیستم بلوری، تک میل با گروه فضایی $P2_1/c$ و در ۱۲۰ K در سیستم بلوری سه میل با گروه فضایی C-1 متبلور می‌شود.

واژه‌های کلیدی: انتقال فاز؛ سیستم بلوری؛ ساختار بلوری؛ پیریدین ۲، ۶-دی‌کربوکسیلیک اسید.

مقدمه

یکی از مهم‌ترین روش‌های شناسایی ترکیب‌های معدنی به ویژه ترکیب‌های هم‌آرا (کوئوردیناسیون) تهیه تک‌بلور مناسب و شناسایی ساختار آن با استفاده از پراش پرتو X است. در تعیین ساختار این نوع ترکیب‌ها علاوه بر ساختار مولکولی ترکیب و نحوه قرار گرفتن لیگاندها در اطراف اتم مرکزی، سیستم بلوری، حجم یاخته یک، تقارن بلور و بسیاری از پارامترهای فیزیکی دیگر نیز مشخص می‌شوند. معمولاً تعیین ساختار بلوری در یک دمای معین انجام می‌شود اما می‌توان وابستگی پارامترهای یاخته یک به دما را برای ترکیبات بلوری مورد بررسی قرار داد که دیده شده است که برای برخی از ترکیب‌ها این پارامترها با تغییرات دما، تغییر می‌کند و این امر باعث تغییر خواص فیزیکی آن‌ها خواهد شد. در صورت مشاهده تغییرات فاز بلوری نسبت به دما، می‌توان با مدولاسیون امواج پراش پرتو X و محاسبات لازم فرایند تغییرات فاز جامد نسبت به دما را مورد

بررسی قرار داد. در بیشتر موارد دیده شده است که انتقال فاز سیستم‌های بلوری از یک فاز به فاز دیگر از مرتبه اول است. سیستم بلوری برای جامدات بلوری اهمیت بسیاری دارد. ترکیبات بلوری در طبیعت نیز در ساختارهای متفاوت متبلور می‌شوند. بسیاری از خواص فیزیکی ترکیبات به سیستم بلوری آن‌ها بستگی دارد. به عنوان مثال، کربن در ساختارهای مختلف بی‌شکل (دوده)، گرافیت، الماس و ... متبلور می‌شود و هر ساختار خواص ویژه‌ای دارد. شرایط مختلف فشار و دما تاثیر بسیاری بر تبلور یک ترکیب دارد. در مواردی نیز دیده شده است، که تغییر شرایط محیطی می‌تواند فاز بلوری یک ترکیب متبلور شده در یک فاز مشخص را تغییر دهد. گزارش‌هایی ارائه شده است که دلیل ابرسانی بعضی از ترکیب‌های معدنی، تغییر فاز بلوری آن‌ها در دمای بحرانی است و دانشمندان فیزیک و شیمی را بر آن داشته است تا به تهیه ترکیباتی بپردازند که در دماهای بالاتر به ابرسانا تبدیل شوند.

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۳۵۳۱۸۶۲۵۸۲، نمابر: ۰۳۵۳۸۲۲۳۳۱۳، پست الکترونیکی: tabatabaee@iauyazd.ac.ir

در این گستره دمایی انتقال فاز از $1C\bar{3}P$ به $3P$ برای کمپلکس روی و به $\bar{1}P$ برای کمپلکس مس انجام می‌شود. کربوکسیلیک اسیدها بویژه پلی کربوکسیلیک اسیدها در هم‌آرایی با فلز شرکت نموده و کمپلکس‌هایی با ساختار و خواص جالب تشکیل می‌دهند. ساختار بسیاری از کمپلکس‌های عناصر واسط با پیریدین‌دی‌کربوکسیلیک اسیدها بررسی شده است. خواصی مانند خواص مغناطیسی، کاتالیزوری و دارویی برخی از کمپلکس‌های عناصر واسط با پیریدین‌دی‌کربوکسیلیک اسیدها نیز مطالعه شده است [۱۰-۱۲]، اما تاکنون گزارشی از بررسی ساختار در دماهای مختلف و تغییرات پارامترهای یاخته‌یکه نسبت به دما ارائه نشده است. با اینکه ساختار بسیاری از ترکیب‌های هم‌آرا با پیریدین ۲ و ۶-دی‌کربوکسیلیک اسید توسط گروه تحقیقاتی ما بررسی شده است [۱۳-۱۸]، در این تحقیق برای نخستین بار انتقال فاز کمپلکس فلزی با این لیگاند بررسی می‌شود.

بخش تجربی

وسایل و مواد

همه مواد مورد استفاده با خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری شد و بدون هیچ خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. ساختار بلوری مواد به وسیله دستگاه پراش پرتو X مدل (Bruker APEX II- CCD) تعیین شد.

تهیه کمپلکس نیکل (II) با ۲ و ۶-پیریدین دی کربوکسیلیک اسید

۰/۳۳۶g (۲ mmol) پیریدین-۲ و ۶-دی کربوکسیلیک اسید در ۱۵ mL آب مقطر حل شد. سپس به محلول حاصل ۰/۵۸۲g (۲ mmol) نمک نیکل (II) نیترات ۶ آبه اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط بهم زده شد و سپس به مدت ۴ ساعت تحت شرایط گرمایی در دمای 130°C قرار گرفت. محلول واکنش برای تهیه تک بلور در دمای 4°C نگهداری شد. بلورهای سبز رنگ مناسب برای شناسایی و تعیین ساختار مولکولی به وسیله بلورنگاری پرتوی ایکس بعد از چند روز بدست آمد.

داده‌های بلورشناسی (cif) در مرکز داده‌های بلورشناسی کمبریج CCDC با کدهای (۱۵۳۰۹۲۶) در دمای 120 K و 167196 در دمای اتاق) به ثبت رسیده است و از طریق آدرس

سديم کربنات نخستین ترکیبی است که تغییرات فاز ساختاری آن براساس مدولاسیون پرتو X تعیین شده و بررسی‌های گسترده‌ای پیرامون ساختار این ترکیب در دماهای مختلف انجام گرفته است. بررسی‌های تغییرات فاز بلوری α به β و یا γ به δ را نشان داده است [۱-۵]. بررسی‌های ساختاری با پرتو X در دمای اتاق، بازتاب‌هایی با طیف‌های اقماری قوی را نشان می‌دهد. با تغییر دما، انتقال فاز دیده می‌شود. با افزایش دما انتقال فاز از ساختار ششگوشی به تک‌میل^۱ انجام می‌شود. وجود انتقال فاز γ به δ در دمای پایین، ابتدا توسط پاتر^۲ و هلمهولد^۳ در سال ۱۹۷۹ گزارش شد [۶] و در سال ۱۹۹۲ توسط هاریس^۴ و سالج^۵ تایید شد [۷]. یکی دیگر از ترکیب‌هایی که انتقال فاز آن بر اساس مدولاسیون مورد بررسی قرار گرفت کروم (II) دی‌فسفات است [۸]. $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ در دمای محیط یک ساختار بلوری مودله شده با اطلاعات یاخته یکه: $a = 7.05\text{ \AA}$, $b = 8.41\text{ \AA}$, $c = 4.63\text{ \AA}$, $\beta = 108.71^{\circ}$, $q = (-0.361, 0, 0.471)$.

دارد و این ترکیب در دمای $T_c = 285^{\circ}\text{C}$ تغییر فاز می‌دهد. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که مودولاسیون منجر به تغییر هم‌آرایی یون Cr^{2+} از هشت‌وجهی تغییر شکل یافته به یک هشت‌وجهی منظم‌تر و در نهایت به ساختار با هم‌آرایی پنج با ساختار هرم مربعی می‌شود. بررسی انتقال فاز ساختاری در تعداد کمی از کمپلکس‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفته است. اسمیتس^۶ و همکاران در سال ۲۰۱۱ وابستگی ساختار بلوری کمپلکس‌های $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ و $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ را به دما بررسی کردند [۹]. ساختار کمپلکس روی در گستره دمایی ۱۴۰ تا 290 K و کمپلکس مس در محدوده دمایی ۱۹۰ تا 270 K اندازه‌گیری شد. دو کمپلکس هم‌ساختار تری-چارگوشی با گروه تقارنی $1C\bar{3}P$ هستند. در این گستره دمایی در پیوندهای هیدروژنی تغییر جزئی مشاهده می‌شود. با کاهش دما پارامترهای یاخته یکه کاهش قابل اندازه‌گیری دارند. اندازه‌گیری ابعاد یاخته یکه در دمای پایین‌تر از 140 K برای کمپلکس روی و 190 K برای کمپلکس مس انجام شد.

1. monoclinic
2. Pater
3. Helmholdt
4. Harris
5. Salje
6. Smeets

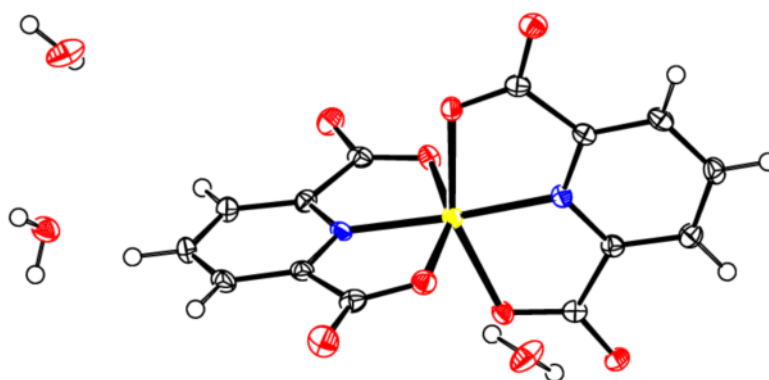
www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html قابل

دریافت است.

نتایج و بحث

بلورهای کمپلکس $[\text{Ni}(\text{pydcH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ از واکنش پیریدین-۲ و ۶-دی کربوکسیلیک اسید و نمک نیکل (II) نیترات ۶ آبه به دست آمد (شکل ۱). ساختار بلوری کمپلکس در 296 K (دمای اتاق) و در 120 K توسط پراش پرتو X به دست آمد. داده‌های بلوری کمپلکس در دو دما در جدول ۱ درج شده است. همانگونه که در شکل ۱ دیده می‌شود، ترکیب، کمپلکسی

از نیکل دو ظرفیتی و شش هم‌آرا است. در ساختار دو لیگاند پیریدین-۲ و ۶-دی کربوکسیلیک اسید دیده می‌شود که هر لیگاند پیریدین-۲ و ۶-دی کربوکسیلیک اسید توسط یک گروه COOH پرتون‌زدایی شده و شامل یک گروه کربوکسیلات است. دولیگاند pydcH- به صورت سه دندان از طریق اتم‌های اکسیژن گروه کربوکسیلیک اسید و نیتروژن حلقه پیریدین به Ni(II) کوئوردینه شده و اتم نیکل در مرکز یک هشت‌وجهی قرار دارد. ۳ مولکول آب تبلور در ساختار حضور دارد. برخی از طول پیوندها و زوایای پیوند در جدول ۲ درج شده است.



شکل ۱ ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Ni}(\text{pydcH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

جدول ۱ برخی از داده‌های بلورنگاری کمپلکس $[\text{Ni}(\text{pydcH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

	296 K	120 K
فرمول تجزیه	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NiO}_{11}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NiO}_{11}$
Formula weight	تکمیل	سه‌میل
سیم بلوری	$\text{P2}_1/\text{c}$	C-1
گروه فضایی	$a = 13.6786(13) \text{ \AA}$	$a = 27.6954(3) \text{ \AA}, \alpha = 90.03(2)^\circ$
ابعاد یاخته یک	$b = 10.0450(9) \text{ \AA}$	$b = 19.4015(5) \text{ \AA}, \beta = 115.38(1)^\circ$
	$c = 13.767(2) \text{ \AA}$	$c = 13.7279(2) \text{ \AA}, \gamma = 87.96(19)^\circ$
حجم یاخته یک	$V = 1711.8(3) \text{ \AA}^3$	$V = 6664.3(2) \text{ \AA}^3$
ضریب جذب	1.200	2.333
Z , چگالی $[\text{g/cm}^3]$ (نظری)	4, 1.711 Mg/m^3	16, 1.7733 g/m^3
$F(0\ 0\ 0)$	912	3648
ابعاد بلور (mm^3)	$0.58 \times 0.21 \times 0.20 \text{ mm}^3$	$0.458 \times 0.38 \times 0.205 \text{ mm}^3$
مقدار R	0.0412	0.0292
مقدار R_w	0.1097	0.0779
گستره θ برای جمع آوری داده	2.60 to 25.00°	2.88 to 67.09°
شاخص‌های حدی	$-14 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 11, 0 \leq l \leq 16$	$-32 \leq h \leq 32, -23 \leq k \leq 22, -16 \leq l \leq 16$

جدول ۲ برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی در کمپلکس $[\text{Ni}(\text{pydcH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

پیوند	طول پیوند (Å)	پیوند	زاویه پیوند (°)
Ni(1)-N(2)	1.961(3)	N(2)-Ni(1)-N(1)	176.30(10)
Ni(1)-N(1)	1.966(3)	N(2)-Ni(1)-O(3)	100.26(10)
Ni(1)-O(1)	2.197(2)	N(1)-Ni(1)-O(3)	78.71(10)
Ni(1)-O(3)	2.098(2)	N(1)-Ni(1)-O(5)	99.22(9)
Ni(1)-O(5)	2.169(2)	O(3)-Ni(1)-O(5)	92.83(9)
Ni(1)-O(7)	2.099(2)	N(2)-Ni(1)-O(7)	78.65(9)
		N(2)-Ni(1)-O(1)	104.43(9)
		O(7)-Ni(1)-O(1)	93.22(9)

فضایی $\bar{1}C$ در نظر گرفت.

مقایسه سیستم‌های بلوری در دو دما نشان می‌دهد که:

$$a(\text{LT}) = 2a(\text{RT})$$

$$b(\text{LT}) = 2b(\text{RT})$$

$$c(\text{LT}) = c(\text{RT})$$

$$\text{LT} = 120 \text{ K}, \text{RT} = 296 \text{ K}$$

این مقایسه نشان می‌دهد در طول این انتقال فاز، انتقال شبکه

بلور در راستای (1,1,0) در فاز مربوط به دمای اتاق و در دمای

پایین در راستای محور C باقی می‌ماند (شکل‌های ۲ و ۳).

در ۱۲۰ K ساختار بلوری سه‌میل با گروه تقارنی C-1 است

و پارامترهای یاخته یک به ترتیب:

$$a = 13.727 \text{ Å}, b = 16.9055 \text{ Å}, c = 16.9133 \text{ Å},$$

$$\alpha = 70.016^\circ, \beta = 69.436^\circ, \gamma = 69.44^\circ$$

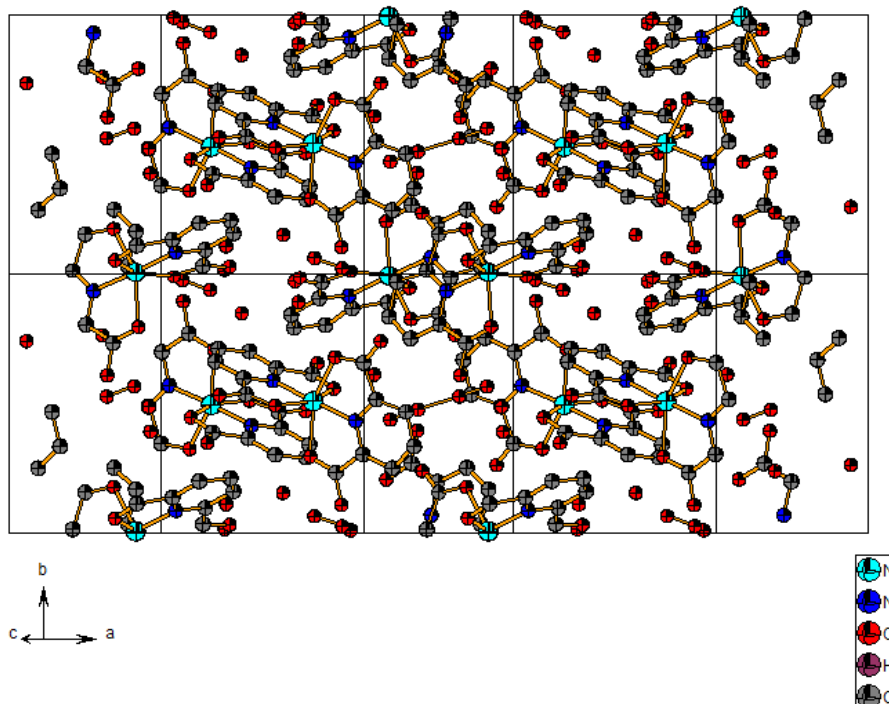
است. انتقال فاز سه میل با افزایش دما در دمای ۲۷۹ K شروع

می‌شود و در دمای اتاق پارامترهای یاخته یک

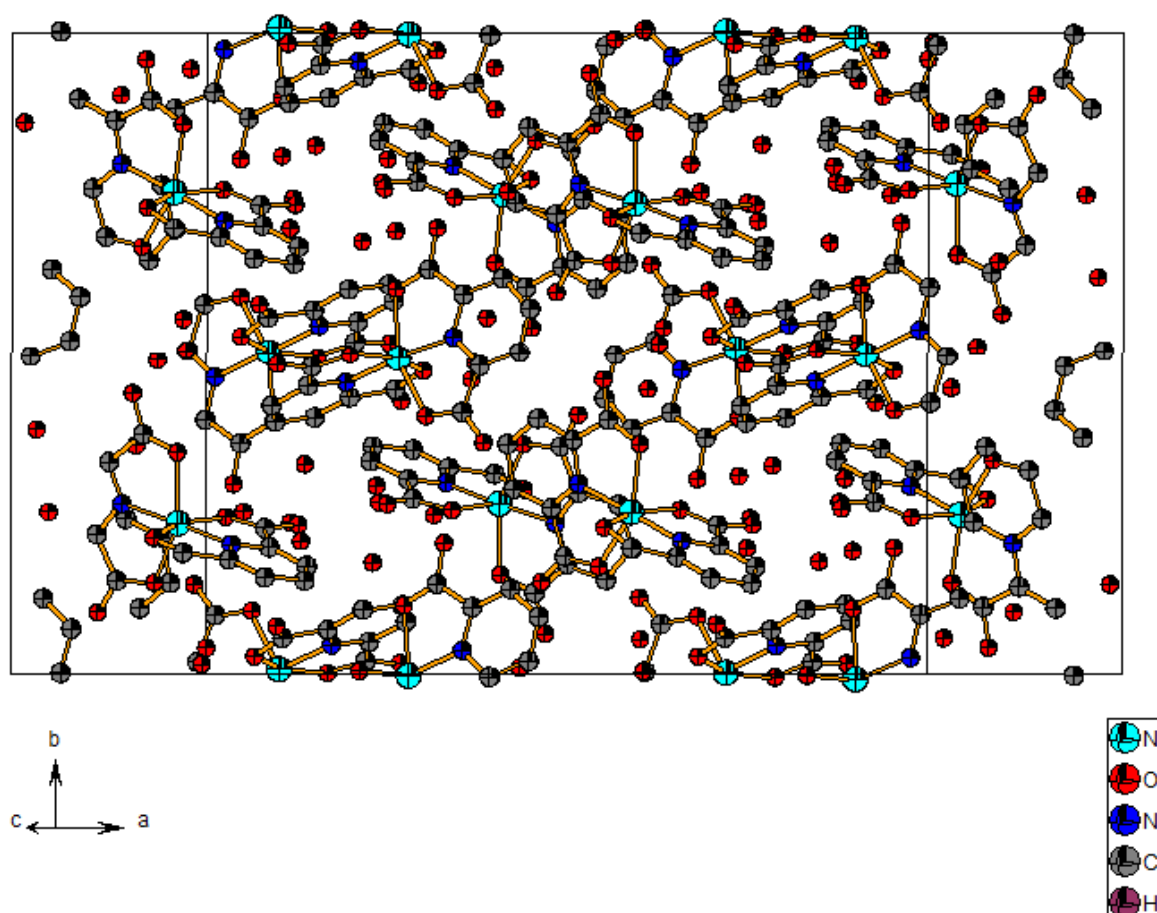
$$a = 27.6954 \text{ Å}, b = 19.4015 \text{ Å}, c = 13.7279 \text{ Å},$$

$$\alpha = 90.0302^\circ, \beta = 115.3832^\circ, \gamma = 89.9632^\circ$$

به دست آمد که سیستم بلوری را می‌توان تک میل با گروه



شکل ۲ نمایش یاخته یک در سیستم بلوری تک میل



شکل ۳ نمایش یافته یک کمپلکس در انتقال فاز از تک میل به سه میل.

برداشت

در این پژوهش یک کمپلکس نیکل (II) با پیریدین-۲ و ۶-دی کربوکسیلیک اسید تهیه و تاثیر دما بر سیستم بلوری آن بررسی شد. نتایج نشان داد که ساختار بلوری در ۱۲۰ K سه میل با گروه تقارنی P-1 است و با افزایش دما انتقال فاز در دمای ۲۷۹ K شروع می شود و در دمای اتاق سیستم بلوری تکمیل با گروه فضایی C-1 است.

قدردانی

این تحقیق توسط دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد تحت عنوان طرح پژوهشی "وابستگی پارامترهای یافته یک کمپلکس فلزی از روی یا نیکل با لیگاند پیریدین-۲ و ۶-دی کربوکسیلیک اسید به دما و مطالعه ساختار مدولاسیون آن" حمایت شده است.

مراجع

- [1] Aalst W., van- den Hollander J., Peterse W. J. A.M., Wolff P.M. de., "The modulated structure of γ - Na_2CO_3 in a harmonic approximation", Acta Cryst. B32 (1976) 47-58.
- [2] Wolff P. M., de., "The pseudo-symmetry of modulated crystal structures", Acta Cryst. A30, (1974) 777-785.
- [3] Dusek M., Chapuis G., Meyer M., Petricek V., "Sodium carbonate revisited " Acta Cryst. B59 (2003) 337-352.
- [4] Harris M. J., Dove M. T., "Lattice melting at structural phase transitions" Mod. Phys. Lett. B 9 (1995) 67-85.
- [5] Swainson I.P., Dove M. T., Harris M. J., "Neutron Powder Diffraction Study of the Ferroelastic Phase-Transition and Lattice Melting

- [13] Mohammadinasab R., Tabatabaee M., Kukovec B.M., Aghaie H., "The cerium(III) coordination polymer with mixed polycarboxylic acids. Preparation of the CeO₂ nanoparticles by thermal decomposition of the polymer", Inorg. Chim. Acta 405 (2013) 368–373.
- [14] Tabatabaee M., Rashidi S.h, Islaminia M., Ghassemzadeh M., Molčanov K., Neumüller B., "Two new dinuclear complexes with dipicolinate and bridging 2-aminopyrazine ligands: preparation, structural, spectroscopic, and thermal characterizations", J. Coord. Chem., 65 (2012) 3449–3457.
- [15] Tabatabaee M., Kukovec B.M., Kazeroonizadeh M., "A unique example of a co-crystal of [Ag(atr)₂][Cr(dipic)₂] (dipic = dipicolinate; atr = 3-amino-1H-1,2,4-triazole) and dinuclear [Cr(H₂O)(dipic)(μ-OH)]₂, with different coordination environment of Cr(III) ions", Polyhedron 30 (2011) 1114–1119
- [16] Tabatabaee M., "(2-Aminopyrimidine-jN1)diaqua-(pyridine-2,6-dicarboxylato-κ³O²,N,O⁶)-nickel(II) monohydrate", Acta Crystallogr. E66 (2010) m647–m648.
- [17] Tabatabaee M., Dadkhodaee M., Kukovec B.-M., "Different coordination environments of iron(III) and pseudopolymorphism in complexes with dipicolinic acid and 2-amino-6-picoline. The influence of molar ratio and solvent type", Polyhedron 51 (2013) 316–32.
- [18] Tabatabaee M., Abbasi F., Kucovec M.B., Nasrizzadeh N., "Preparation and structural, spectroscopic, thermal, and electrochemical characterizations of iron(III) compounds containing dipicolinate and 2-aminopyrimidine or acridine", J. Coord. Chem., 64 (2011) 1718–1728.
- in Sodium-Carbonate, Na₂CO₃", J. Phys- Condens. Matter, 7, (1995). 4395–4417.
- [6] Pater C.J., Helmholdt R.B., "Incommensurate structural phase transformation in. Na₂CO₃" Phys. Rev. B, 19 (1979) 5735–5745.
- [7] Harris M. j., Salje E.K.H., "The incommensurate phase of sodium carbonate: an infrared absorption study" Phys-Condens. Matter, 4 (1992) 4399–4408.
- [8] Palatinus L., Dusek M., Glaum R., Bali B. E., "The incommensurately and commensurately modulated crystal structures of chromium(II) diphosphate" Acta Cryst. B62 (2006) 556–566.
- [9] Smeets S., Parois P., Bürgib H.-B., Lutz M., "Temperature-dependent analysis of thermal motion, disorder and structures of tris(ethylenediamine)zinc(II) sulfate and tris(ethylenediamine)copper(II) sulfate", Acta Cryst. B67 (2011). 53–62.
- [10] Chin L.F., Kong S.M., Seng H.L., Tiong Y.L., Neo K.E., Maah M.J., Khoo A. S.B, Ahmad M., Hor T.S. A., Lee H.B., "[Zn(phen)(O,N,O)(H₂O)] and [Zn(phen)(O,N)(H₂O)] with O,N,O is 2,6-dipicolinate and N,O is L-threoninate: Synthesis, characterization, and biomedical properties". J. Biol. Inorg. Chem. 1 (2012) 1093–1105.
- [11] Shen X.Q., Yao H.Ch., Yang R., Li Z.J., Zhang H.Y., Wu B.L., Hou H.gW., Polyhedron, "Synthesis, structure and thermal properties of polynuclear complexes with a new multidentate ligand, N,N'-bis(5-ethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2,6-pyridinedicarboxamide". polyhedron, 27 (2008) 203–209.
- [12] Soleimani E., "Synthesis, characterization and anti-microbial activity of a novel macrocyclic ligand derived from the reaction of 2,6-pyridinedicarboxylic acid with homopiperazine and its Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes", J. molecu. Struct., 995 (2011) 1–3.