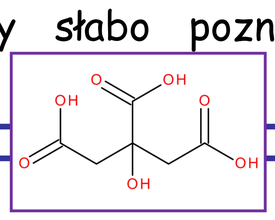
NOWE POLIMERY KOORDYNACYJNE OPARTE NA CYTRYNIANACH Ba(II) i Pb(II) – SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE

ALEKSANDRA DRZEWIECKA-ANTONIK,[1] PAWEŁ REJMAK,[1], KRYSTYNA ŁAWNICZAK-JABŁOŃSKA,[1]
ANNA E. KOZIOŁ,[2] TADEUSZ LIS[3]

[1]Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa
[2]Wydział Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin
[3]Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław

Motywacja

Kwas cytrynowy (H_3cit) jest związkiem o dużym znaczeniu biologicznym i przemysłowym. Jako wielodonorowy ligand tworzy z metalami szereg polimerów koordynacyjnych, stosowanych w syntezie materiałów i adsorpcji. Celem pracy jest zbadanie struktury słabo poznanych cytrynianów Ba(II) i Pb(II).



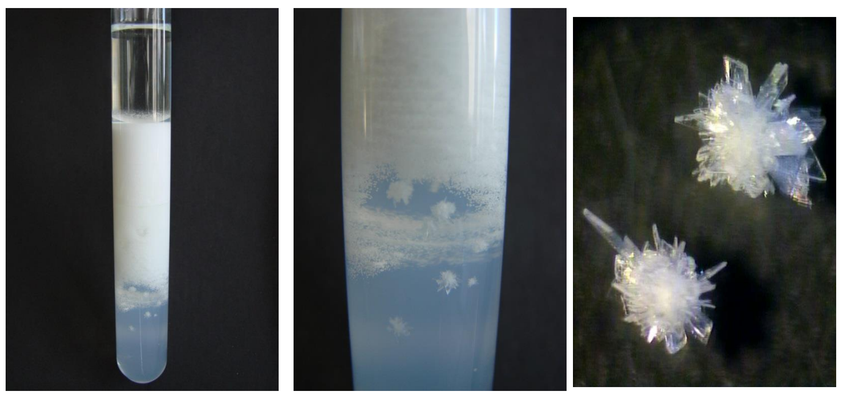
Synteza

Wodny r-r azotanu(V) Ba(II)/Pb(II) został wprowadzony nad warstwę żelu otrzymanego z wymieszania szkła wodnego (Na_2SiO_3aq) i wodnego r-ru kwasu cytrynowego. Po kilku dniach na granicy faz pojawiły się zlepki monokryształów cytrynianów Ba(II)/Pb(II), które zostały wyizolowane i poddane badaniom.

$M(NO_3)_2$

$M_x(cit)_y \cdot zH_2O$

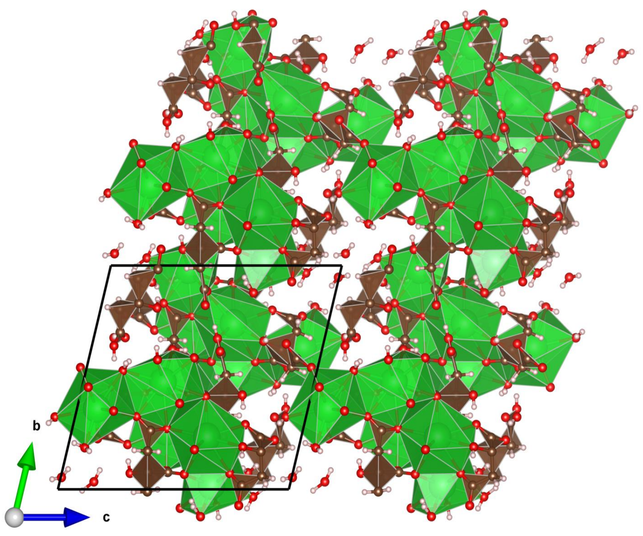
$Na_2SiO_3+H_3cit$

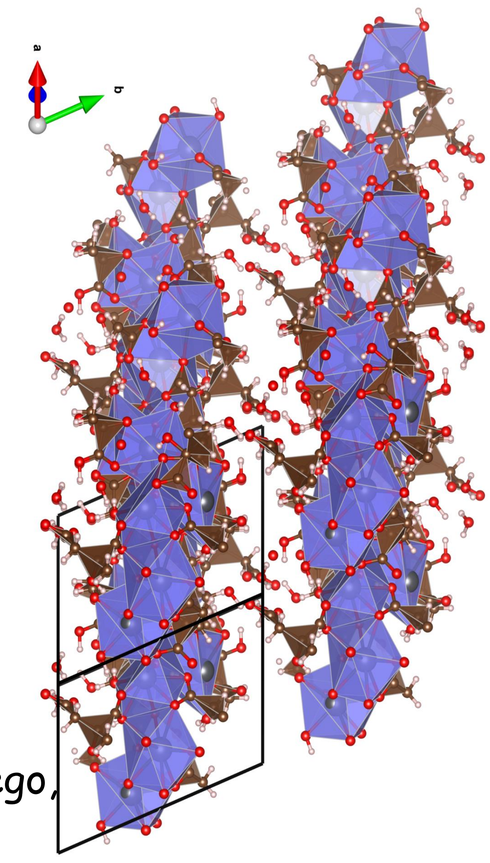


Struktura krystaliczna

Dla obu związków wykonano pomiary dyfrakcji promieni rentgenowskich i rozwiązano struktury krystalograficzne.

Skład	$(Ba^{2+})_5(cit^{3-})_2(Hcit^{2-})_2(H_2O)_8$	$(Pb^{2+})_{5.5}(cit^{3-})_3(Hcit^{2-})(H_2O)_{9.5}$
Symetria	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
V_{cell} (Å^3)	2062.7	2218.5
a, b, c (Å)	9.885, 14.849,15.317	11.250, 13.022, 16.472
α, β, γ (°)	73.82, 79.63, 74.02	73.21, 88.50, 74.13

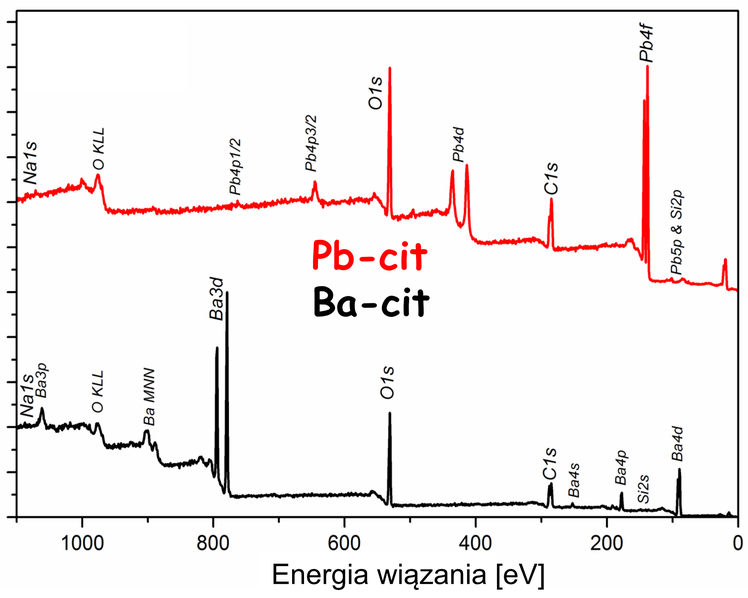




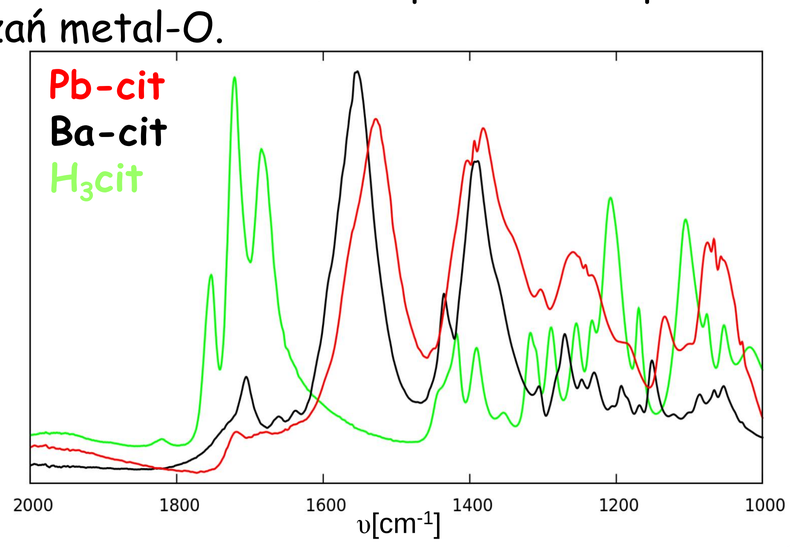
<LK> Ba-O = 10,
Ba^{2+} w centrum wielościanu koordynacyjnego,
<LK> Pb-O = 8,
Pb^{2+} zazwyczaj na jednej ze ścian.

Wstępna charakteryzacja

Czystość związków potwierdzona spektroskopią fotoelektronów: stwierdzono tylko C, O i Ba/Pb (Na i Si <1% atomowego).



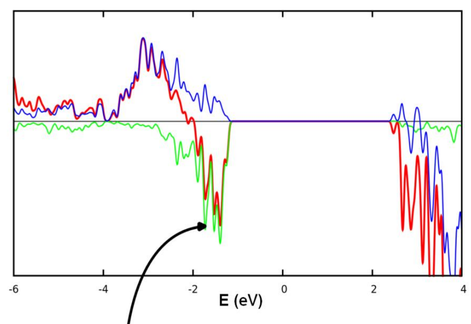
Na widmie w podczerwieni częstości drgań C-O w otrzymanych związkach są > 200 cm^{-1} niższe niż w kwasie, co potwierdza powstanie wiązań metal-O.



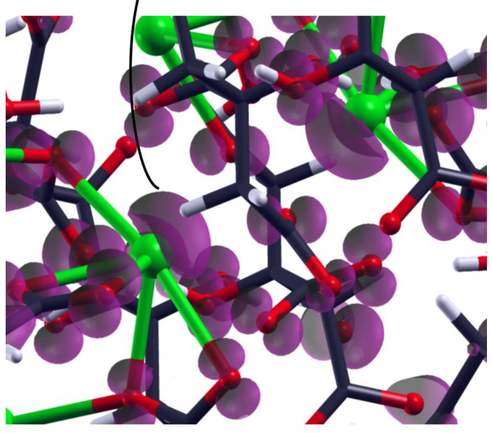
Obliczenia teorią funkcjonału gęstości

Dobra zgodność policzonych struktur z eksp.
V_{cell} (Å^3) Ba-cit 2113.4 Pb-cit 2304.5

	BaO	Ba-cit	PbO	Pb-cit
$Q_{M/Hirshfeld}$	0.58	0.53	0.42	0.74
ΔE_{gap}(eV)	3.92	4.76	2.70	3.72



Crystal Orbital Overlap Population
Pb-O total
Pb 6s – O 2p antibond.
Pb 6p – O 2p bond.



Stereochemicznie aktywna wolna para elektronowa na Pb^{2+}, efekt hybrydyzacji (Pb 6*p*)-(Pb 6*s* –O 2*p*)*

Kod Siesta, GGA/PBE, pseudopotencjały Troulliera-Martina, numeryczna baza DZP,; tylko pkt Γ w BZ.

Podsumowanie

- ✓ Synteza żelowa pozwala na uzyskanie soli organicznych o dużej czystości i stopniu krystaliczności.
- ✓ Po raz pierwszy rozwiązano strukturę cytrynianu Ba(II) i po raz drugi cytrynianu Pb(II) (nowa struktura).
- ✓ Izotropowa koordynacja Ba-O vs. anizotropowa Pb-O.
- ✓ Analiza wiązań Ba-O i Pb-O dokonana w oparciu o obliczenia DFT.

Podziękowania

Obliczenia były wykonane dzięki infrastrukturze PL-Grid. Praca była częściowo finansowana z projektu EU FP7 EAgLE , grant REGPOT-CT-2013-316014.