دانشکده علوم پایه

ارائه شده جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی شیمی محض گرایش معدنی

سنتز و شناسایی ساختار بلوری- مولکولی کمپلکس‌های حاوی لیگاندهای انتقال پروتون جدید متشکل از پیریدین-۳،۲- دی کربوکسیلیک اسید و ۲- آمینو-۶- متیل پیریدین و ۸- هیدروکسی کینولین با برخی از یون‌های فلزی گروه سیزده جدول تناوبی

نگارش:

بی بی اعظم موسوی نژاد

استاد راهنما:

دکتر حسین اشتیاق حسینی

شهریور ماه ۱۳۹۰

بسم الله الرحمن الرحيم

تعهد نامه

اینجانب **بی‌بی اعظم موسوی نژاد** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **شیمی – گرایش معدنی** دانشکده **علوم پایه** دانشگاه فردوسی مشهدنویسنده**سنتز و شناسایی ساختار بلوری- مولکولی کمپلکس‌های حاوی لیگاندهای انتقال پروتون جدید متشکل از پیریدین – ۲، ۳- دی‌کربوکلسیلیک اسید، ۲- آمینو-۶- متیل پیریدین و ۸- هیدروکسی کینولین با برخی از یون‌های فلزی گروه سیزده جدول تناوبی** تحت راهنمایی **جناب آقای دکترحسین اشتیاق‌حسینی** متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دیافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می‌باشد و مقالات مستخرج با نام ((دانشگاه فردوسی مشهد)) و یا **((Ferdowsi University of Mashhad))** به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پیان نامه تأثیر گذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

تاریخ ۱۳۹۰/۶/۳۱

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

- متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه‌های تکثیر شده وجود داشته باشد.

تاریخ :.....

شماره :.....

دانشگاه فردوسی مشهد

دفتر مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد

نام و نام خانوادگی دانشجو: **بی بی اعظم موسوی نژاد** تاریخ شروع تحصیل : مهر ماه ۱۳۸۷ تعداد واحد جبرانی:

رشته و گرایش تحصیل: **شیمی معدنی** تاریخ دفاع: ۹۰/۶/۳۱ نام و نام خانوادگی استاد راهنما :**دکتر حسین اشتیاق حسینی**

عنوان پایان نامه: **سنتز و شناسایی ساختار بلوری- مولکولی کمپلکس های حاوی لیگاندهای انتقال پروتون جدید متشکل از پیریدین- ۴،۲ ۳-دی کربوکسیلیک اسید ۵ ۲- آمینو-۶- متیل پیریدین و ۸-هیدروکسی کینولین با برخی از یون های فلزی گروه سیزده**

معیارهای ارزشیابی		حداکثر نمره	نمره کسب شده	ملاحظات
کیفیت نگارش	انسجام در تنظیم و تدوین مطالب، حسن نگارش و رعایت دستورالعمل	۳	۳	
	کیفیت تصاویر، اشکال و منحنی های استفاده شده			
کیفیت علمی	بررسی تاریخچه موضوع و بیان سابقه پژوهش در موضوع	۱۲	۱۲	
	ابتکار و نوآوری			
	ارزش علمی و یا کاربردی			
	استفاده از منابع و مواخذ به لحاظ کمی و کیفی (به روز بودن)			
	کیفیت نظرات و پیشنهادات برای ادامه تحقیق			
کیفیت ارائه	تسلط به موضوع و توانایی در پاسخگویی به سوالات در جلسه دفاع نحوه ارائه (رعایت زمان - تفهیم موضوع، کیفیت ترانس پرنسی و ...)	۳	۳	
مقاله	مقاله مستخرج از پایان نامه که بر اساس دستور العمل تهیه و به تایید استاد راهنما رسیده و به همراه پایان نامه تحویل گردیده است .	۱	۰/۵	
اتمام به موقع	اتمام به موقع دوره و تحویل گزارشات	۱	۱	
نمره پایان نامه		۲۰	۱۹/۵	

اعضاء هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	نام دانشگاه	امضاء
استاد راهنما	**دکتر حسین اشتیاق حسینی**	**استاد**	**فردوسی مشهد**	
استاد مشاور				
عضو دفاع (استاد مدعو)	**دکتر مهرداد پورایوبی**	**استادیار**	**فردوسی مشهد**	
عضو دفاع و نماینده تحصیلات تکمیلی گروه	**دکتر مسعود میرزایی**	**استادیار**	**فردوسی مشهد**	

جلسه دفاع در تاریخ ۹۰/۶/۳۱ برگزار گردید و نمره نامبرده نوزده و نیم ۱۹/۵ حروف / عدد می باشد که با توجه به ماده ۲۰ آئین نامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد ناپیوسته مصوب ۷۳/۱۰/۲۵ به آن درجه عالی تعلق می گیرد .

نام و نام خانوادگی مدیر گروه: **دکتر حسین عشقی**

امضاء و تاریخ

* سهم اعضاء هیئت داوران در ارزشیابی یکسان است .

* محاسبه میانگین و اعمال یک نمره مربوط به بخش اتمام به موقع با توجه به تاریخ شروع و پایان تحصیل توسط نماینده تحصیلات تکمیلی گروه انجام می گیرد .

(لطفاً به توضیحات مندرج در پشت برگه توجه فرمائید)

تقدیم به

پیشگاه مقدس امام زمان (عج) که وجودش پیوند میان زمین و آسمان است و آمدنش پیروزی بر تمام کسانی که ستم کردند و دروغ بستند.

تقدیر و تشکر

. . . این توانایی از فضل خدای من است تا مرا بیازماید که نعمتش را شکر میگویم یا کفران می کنم و هر که شکر نعمت حق کند، به نفع خویش کرده است که همانا خداوند کریم و مهربان است.

سوره نمل - آیه ی ۴۰

سپاس های بی کران خود را به پاس همراهی بی دریغ و نصایح آموزنده ی بزرگواران عرصه ی علم و آموزش تقدیم می دارم به اساتید ارجمندم جناب آقای دکتر اشتیاق حسینی، جناب آقای دکتر پورایوبی و جناب آقای دکتر میرزائی و سایر عزیزانی که توشه ی اندوخته هایشان را برایم گشودند و در این سفر دشوار دست یاری ام را به گرمی فشردند.

و نیز تشکری خالصانه و ویژه دارم از دوست بسیار عزیزم خانم الفی به پاس تمامی محبت ها و همراهی های ارزشمندش.

"پیشنهادها و دانسته های تمام بزرگواران زینت بخش پژوهش این جانب است"

حاصل تلاشم را هدیه می کنم به:

پدرم و مادر عزیزم

که وجود پر برکتشان امیدم برای زندگی و دعای خیرشان، پشتوانه‌ام برای تلاش است.

خواهر و برادران مهربانم

که در لحظه‌های پرالتهاب تلاشم شریکم شدند و با شور و نشاط امید به آینده را در درونم زنده کردند.

و در نهایت خلوص، صداقت و پاکی

به همسرم، همراه زندگی‌ام که صادقانه در تلاطم های دریای مواج زندگی علمی در کنارم صبوری کرد.

و در پایان

تقدیم به تمامی دوستان عزیز و مهربانم

چکیده

چارچوب‌های فلز-آلی، پلیمرهای کوئوردیناسیونی هستند که در ساده‌ترین حالت از اتصال یون‌های فلزی به وسیله‌ی اتصال‌دهنده‌های آلی که حاوی گروه‌های عاملی متنوع هستند، تشکیل می‌شوند.این ترکیب‌ها دارای کاربردهای گسترده‌ای از جمله ذخیره‌سازی گازها، جداسازی مولکولی و حس گرها برای مولکول‌های هدف می‌باشند. بنابراین از مهم‌ترین هدف‌های شیمی‌دان‌ها، تهیه‌ی ساختارهای مناسب با ویژگی‌های منحصربه‌فرد و هم‌چنین بررسی راه‌های سنتز ساختارهای گوناگون به کمک طراحی واکنش‌های هدف‌مند است. هدف این پروژه بررسی تأثیر شرایط حاکم بر واکنش مانند دما، حلال و باز همراه در ساختارهای نهائی تشکیل شده در بُعدهای متفاوت و به طور کلی سنتز ترکیب‌های کوئوردیناسیونی چند هسته‌ای با ویژگی‌های ساختاری منحصر به‌فرد است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از شناسایی‌های اسپکتروسکوپی روشن شد که در ترکیب‌های تهیه شده، لیگاند پیریدین-۳،۲-دی کربوکسیلیک اسید با مُدل‌های کوئوردیناسیونی گوناگون به فلزهای گروه ۱۳ اتصال پیدا کرده و بار کلی سامانه نیز به وسیله‌ی گونه‌های بازی ۸-هیدروکسی کینولین و ۲- آمینو-۶-متیل پیریدین تعدیل شد. هم چنین اثر تغییر شرایط واکنش بر نوع ساختارهای تشکیل شده نیز بررسی گردید. در این راستا، سه ترکیب کوئوردیناسیونی $[In_2(py\text{-}2,3\text{-}dc)_2(py\text{-}2,3\text{-}dcH)_2(H_2O)_2]\cdot 4H_2O$ با ساختار دیمری و $[(8\text{-}H_2Q)[In(py\text{-}2,3\text{-}dc)_2]\cdot 1.5H_2O$ $[(8\text{-}H_2Q)[In(py\text{-}2,3\text{-}dc)_2]\cdot 3H_2O]_n\cdot CH_3OH]_n$ و با ساختار پلیمری سنتز شدند. دو ترکیب پلیمری مربوط در سیستم بلوری مونوکلینیک با گروه فضایی $P2_{1/n}$ و ساختار دیمری در سیستم بلوری تری کلینیک با گروه فضایی $P\bar{1}$ متبلور شده‌اند. اما به دلیل تغییر حلال و تغییر روش سنتز از ساده به رفلاکس، شبکه‌های بلوری این دو با یکدیگر تفاوت پیدا کرده‌اند. بررسی‌های مهندسی بلور روی ترکیب‌های پلیمری حاکی از تأثیر به نسبت کم‌رنگ برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی بر شکل‌گیری و ایجاد بُعد در آن‌ها است.

واژه‌های کلیدی: چارچوب فلز-آلی، واحد ساختمانی ثانویه، پیریدین-۳،۲- دی کربوکسیلیک اسید، ۸-هیدروکسی کینولین، ایندیم، برهم کنش‌های غیر کووالانسی.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل ۱

۱-۱مقدمه ۲

۱-۲ شیمی اجزا ۴

۱-۳ واحدهای ساختمانی ثانویه ۵

۱-۳-۱ شکل واحدهای ساختمانی ثانویه ۷

۱-۳-۲ اثر واحدهای ساختمانی ثانویه بر اندازه حفره وتخلخل چارچوب ۹

۱-۳-۳ سنتز جامدهای چارچوبی باز با استفاده از واحدهای ساختمانی ثانویه مولکولی ۱۰

۱-۳-۴ بلورگیری ۱۱

۱-۳- ۵توپولوژی چارچوب‌ها بر مبنای واحد ساختمانی ثانویه ۱۲

۱-۴ نشان‌های مولکولی ۱۳

۱-۴-۱ تزئین و گسترش یک شبکه‌ی مکعبی ۱۴

۱-۴-۲ چارچوب کایرال با شکاف‌های نشان‌دار ۱۵

۱-۴-۳ ساختار بلوری سه بعدی با کانال‌های باز ۱۷

۱-۴-۴ بلورهای متخلخل با جایگاه‌های فلزی باز ۱۸

۱-۴-۵ چارچوب‌های متخلخل لومینسانس ۲۰

۱-۴-۶ چاچوب‌های فلز-آلی با تخلخل و پایداری زیاد ۲۱

۱-۴-۷ تخلخل پایدار ۲۱

۱-۵ لیگاندهای پلی کربوکسیلات ۲۳

۱-۶ فلزهای گروه۱۳ ..... ۲۶

۱-۶-۱ ترتیب قدرت اسید لوئیس عنصرهای گروه ۱۳ ..... ۲۷

۱-۷ شرایط آزمایشگاهی ۲۹

فصل ۲: بخش آزمایشگاهی

۲-۱ مواد و دستگاه‌ها ۳۴
۲-۱-۱ مواد اولیه ۳۴
۲-۱-۲ دستگاه‌ها ۳۴
۲-۲ سنتز ترکیب‌های کوئوردیناسیونی حاوی لیگاندهای انتقال پروتون ۳۴
۲-۲-۱ سنتز ترکیب (۱) $[In_2(py\text{-}2,3\text{-}dc)_2(py\text{-}2,3\text{-}dcH)_2(H_2O)_2]\cdot 4H_2O$ ۳۴
۲-۲-۲ سنتز ترکیب (۲) $[(8\text{-}H_2Q)[In(py\text{-}2,3\text{-}dc)_2]\cdot 1.5H_2O\cdot CH_3OH]_n$ ۳۵
۲-۲-۳ سنتز ترکیب (۳) $[(8\text{-}H_2Q)[In(py\text{-}2,3\text{-}dc)_2\cdot 3H_2O]_n$ ۳۵

فصل۳: بحث و نتیجه‌گیری

مقدمه ۳۸
۳-۱ شناسایی ترکیب (۱) ۳۹
۳-۱-۱ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۱ ..... ۳۹
۳-۱-۲ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۱ ..... ۴۰
۳-۱-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۱ ..... ۴۱
۳-۲ شناسایی ترکیب (۲) ۴۴
۳-۲-۱ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۲ ..... ۴۴
۳-۲-۲ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۲ ..... ۴۵
۳-۲-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۲ ..... ۴۵
۳-۳ شناسایی ترکیب (۳) ۵۱
۳-۳-۱ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۳ ..... ۵۱
۳-۳-۲ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۳ ..... ۵۱
۳-۳-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۳ ..... ۵۲
۳-۴ نتیجه گیری ۵۶

۳-۵ پیشنهادات ۵۷

پیوست

پیوست ۱ ..... ۵۹
پیوست ۲ ..... ۶۴
پیوست ۳ ..... ۷۱
مراجع ۷۷

فصل ۱

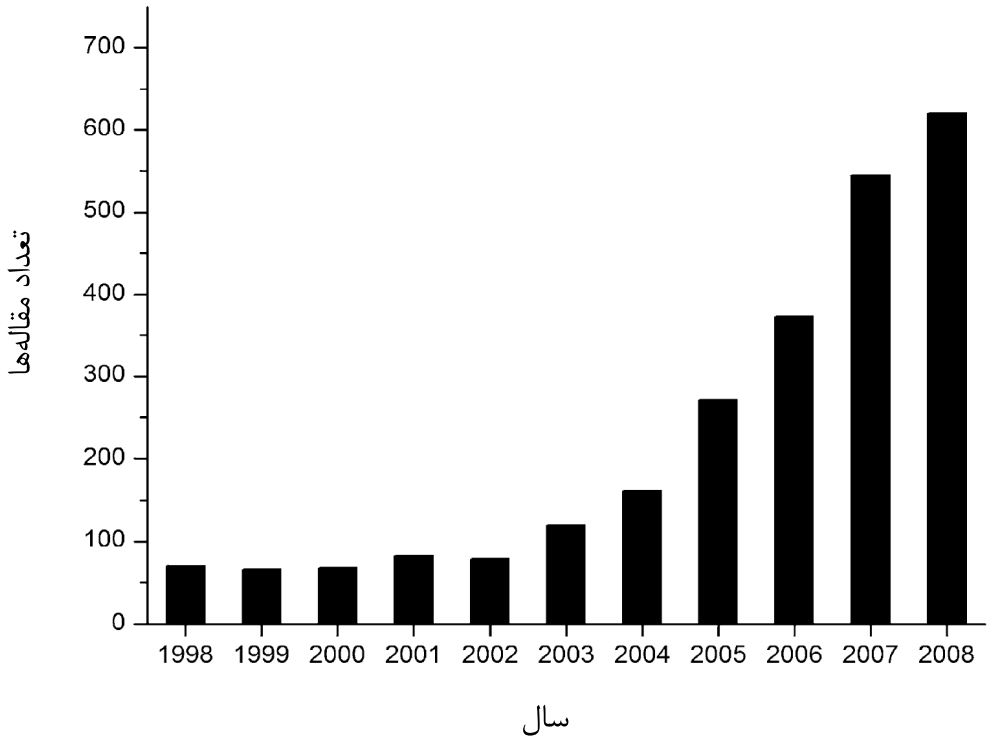
.....

۱-۱ مقدمه

مواد متخلخل[1] دارای کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های گوناگون هستند که از آن جمله، ذخیره‌سازی گازها، جداسازی بخار/گاز بر پایه‌ی فرآیند جذب، کاتالیزوری انتخابی، ذخیره‌سازی وانتقال دارو را می‌توان نام برد [۱-۶]. واژه‌ی مواد متخلخل، هم مواد آلی و هم مواد معدنی را در بر می‌گیرد. رایج‌ترین ماده‌ی متخلخل آلی، کربن فعال است که به طور معمول از پیرولیز مواد غنی از کربن تهیه می‌شود. این ماده مساحت بیرونی زیاد و در نتیجه ظرفیت جذب بالایی دارد اما دارای ساختار منظمی نمی‌باشد. البته با وجود بی‌نظمی موجود، هنوز هم این ماده کاربردهای زیادی مثل جداسازی و ذخیره سازی گازها، تصفیه‌ی آب، تفکیک و بازیابی حلال‌ها دارد [۷]. در مقابل، چارچوب‌های متخلخل معدنی، مثل زئولیت‌ها، دارای ساختارهای بسیار منظمی هستند اما تنوع کمی دارند به طوری که عنصرهای به کار رفته در آن‌ها به طور معمول آرسنیک، سلنیم و **کالکوژن ها**[2] از جمله اکسیژن و گوگرد هستند. به منظور بهبود مواد متخلخل معدنی و مواد متخلخل آلی، هیبریدهای متخلخلی از هر دو نوع ماده سنتز شدند که دارای ویژگی‌های کامل و بهبود یافته‌تری نظیر نظم و پایداری، مساحت بیرونی زیاد و نیز تنوع بالا می‌باشد [۳]. این هیبریدهای متخلخل به عنوان **چارچوب‌های فلز- آلی**[3] شناخته شدند که به اختصار آن‌ها را "MOF" می‌نامند. به بیان دیگر، چارچوب‌های فلز-آلی، به طور ذاتی پلیمرهای کوئوردیناسیونی هستند که در ساده‌ترین حالت از اتصال یون‌های فلزی به وسیله‌ی اتصال‌دهنده‌های آلی **چند مکانی**[4] تشکیل می‌شوند. به طور معمول، چارچوب‌های فلز-آلی از واکنش لیگاندهای آلی و نمک‌های فلزی در واکنش‌های **حلال-دمایی**[5] در دمای نه چندان بالا (کمتر از $^{\circ}C$ ۳۰۰) سنتز می‌شوند. عوامل متفاوتی در نوع و شکل ساختار این چارچوب‌ها

1. Porous Material
2. Chalcogen
3. Metal-Organic Framework
4. Polytopic linker
5. Solvothermal

مؤثر است: ۱- ویژگی‌های لیگاند شرکت کننده در واکنش، مثل زاویه‌های پیوندی، طول لیگاند، حجم و **فعالیت نوری**[1]. ۲- تمایل یون فلزی به دارا بودن شکل **هندسی**[2] ویژه. ۳- شرایط محیطی حاکم بر واکنش. این دسته از ترکیب‌ها به دلیل داشتن ویژگی‌های ساختاری و هم‌چنین کاربردهای متفاوت، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. از جمله مهم‌ترین این کاربردها می‌توان به توانایی آن‌ها در ذخیره‌سازی گازها، جداسازی مولکولی (مخلوط گاز-مایع) و نقش آن‌ها به عنوان **حس‌گر**[3] برای دسته‌ی ویژه‌ای از مولکول‌ها اشاره کرد [۸و۹]. در سال‌های کنونی، توجه به این مواد و تعداد مقاله‌های به چاپ رسیده در این زمینه چشم‌گیر بوده است (شکل ۱-۱) [۱۰].



شکل ۱-۱: تعداد مقاله‌های چاپ شده در سال‌های ۲۰۰۸ تا۱۹۹۸ با موضوع چارچوب‌های فلز- آلی

1. Chirality
2. Geometry
3. Sensor

۱-۲ شیمی اجزا[1]

در راستای رسیدن به هدف‌های کاربردی، باید بتوان ساختارهای مناسب دارای ویژگی‌های فیزیکی، مغناطیسی و الکتریکی هماهنگ با کارایی‌شان را شناسایی نمود و راه‌های سنتز آن‌ها را مورد بررسی قرار داد. بنابراین یکی از هدف‌های مهم در سنتز چارچوب‌های فلز- آلی جدید، طراحی واکنش‌هایی است که ترکیب‌هایی با ساختار و ویژگی‌های مورد انتظار را تولید کنند [۱۱]. امروزه استفاده از قطعه‌های سازنده‌ی مولکولی به دلیل سودمندی آن‌ها در امکان‌پذیر کردن طراحی مواد و ساخت جامدهای گسترده، بسیار مورد توجه است. افزون بر این، استفاده از واحدهای مولکولی جداگانه در تجمع شبکه‌های گسترده، امکان انجام واکنش در دمای اتاق یا در دمایی نزدیک به آن را فراهم می‌کند. به این ترتیب ساختار واحدهای سازنده، در طول واکنش حفظ می‌شود زیرا پیش از این، واحد مولکولی در شرایط دیگری سنتز شده و در دمای اتاق تغییر خاصی نمی‌کند [۱۲-۱۴]. در نتیجه واحدهای مولکولی می‌توانند ویژگی‌های فیزیکی مورد نظر را برای مواد **حالت جامد**[2] به همراه داشته باشند، هم‌چنین به دلیل وجود جایگاه‌های ویژه ساختمانی برای تشکیل ساختارهای هدف انتخاب شوند. این محدوده از شیمی، اغلب شیمی اجزا نامیده می‌شود و در آن، بر اهمیت واحدهای سازنده‌ی ساختارها تأکید می‌گردد. جهت درک بهتر و توسعه‌ی بیش‌تر این حوزه، روش‌های سنتزی بسیاری از جمله روش تجمع محلولی مولکول‌ها بررسی شده‌اند [۱۲]. مطالعه‌ی مواد بلوری نیزجهت دست‌یابی به درک درست از طراحی، سنتز و ویژگی‌های مواد دارای اهمیت است. هم چنین به دلیل اثر گذاری چارچوب‌های فلز-آلی در اقتصاد، چشم انداز جالب کاربرد **شبکه‌های باز**[3] برای پیچیدگی ساختار حفره‌های مولکولی و گسترش کارایی آن‌ها، پروژه های پژوهشی بسیاری در این زمینه تعریف شده‌اند مانند:

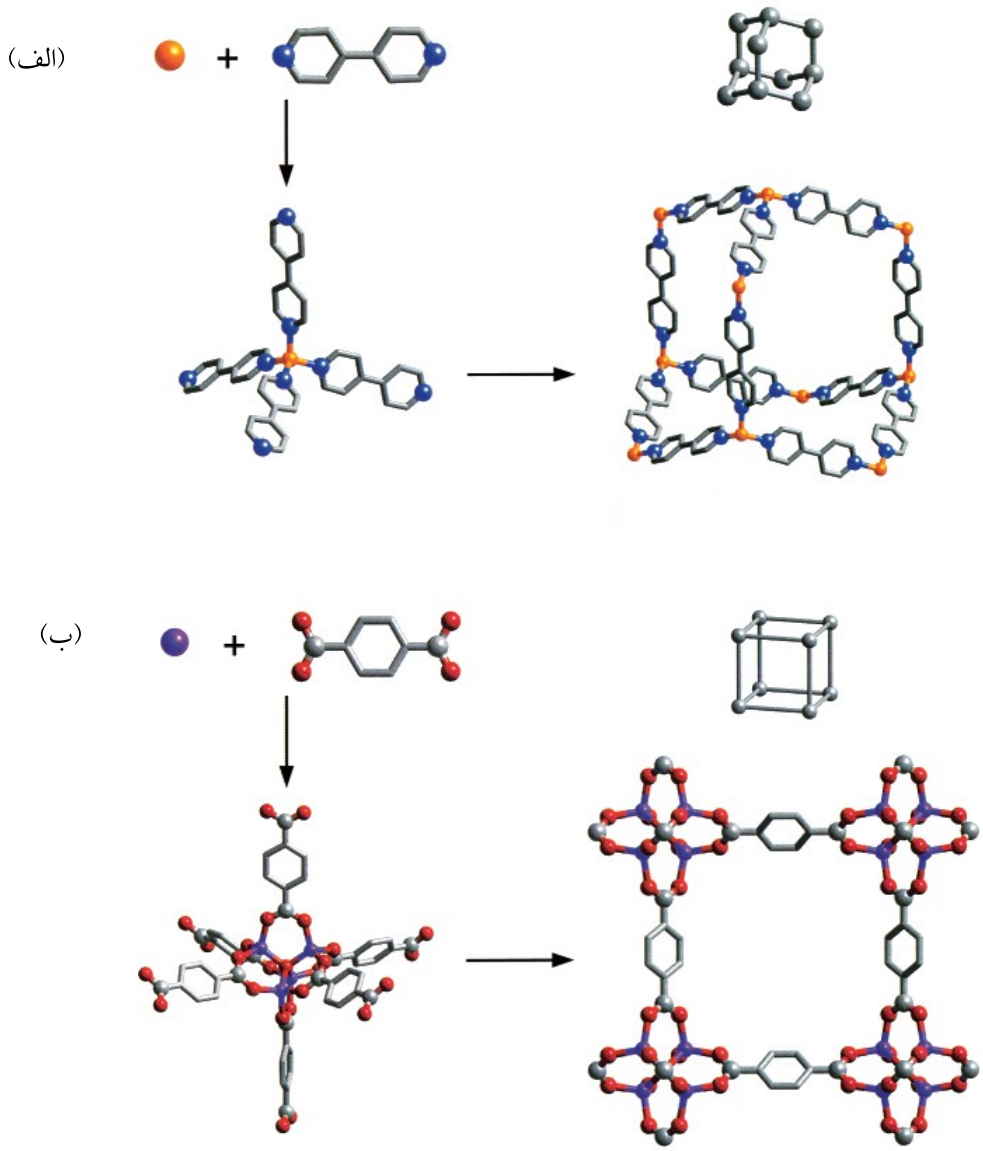
1. Modular Chemistry
2. Solid State
3.Open Network

۱- استفاده از **واحدهای ساختمانی ثانویه**[1] "SBU"، به عنوان واحدهای سنتزی و درک و پیش بینی توپولوژی ساختارها با استفاده از آن‌ها. ۲- ساخت چارچوب‌های سالم و دارای تخلخل بالا. ۳- کشف راهبردهای مهم برای ایجاد آرایش‌های کم نظیر کوئوردیناسیونی با استفاده از **جایگاه‌های باز فلزی**[2]. ۴- سنتز ساختارهای با تخلخل مناسب از جمله سنتز **شبکه‌های در هم تنیده**[3] و یا شبکه‌هایی که هیچ نوع در هم تنیدگی را ندارند. بسیاری از گروه‌های پژوهشی از جمله گروه پژوهشی **یاقی**[4] در این زمینه فعالیت می‌کنند [۱۵]. قابل ذکر است که توجه به ویژگی‌های شیمیایی و هندسی واحدهای ساختمانی ثانویه و اتصال دهنده‌ها منجر به پیش‌بینی **توپولوژی**[5] و به دنبال آن سنتز چارچوب‌های فلز- آلی هدف می‌گردد [۱۶].

۱-۳ واحدهای ساختمانی ثانویه

برای تصور بهتر ساختار یک چارچوب فلز- آلی، واحدهای سازنده‌ی ثانویه را در آن‌ها در نظر می‌گیریم. گاه این عبارت در مورد اتصال دهنده‌های آلی به‌کار می‌رود که به ندرت ساختار آن‌ها در طی فرآیند تجمع چارچوب فلز- آلی تغییر می‌کند. در بیش‌تر موارد منظور از واحدهای ساختمانی ثانویه، کلاسترهای فلزی است که از پیوندهای ابتدایی بین یون‌های فلزی و لیگاندهای پل‌ساز تشکیل شده‌اند[۱۷]. به واسطه تجمع یون‌های فلزی به وسیله‌ی اتصال دهنده‌های آلی دی-، تری- و چند- مکانی با مرز هترو اتمی نیتروژن، مثل ۴،۴′- بی پیریدین، چارچوب‌های فراوانی را می توان تولید نمود (شکل ۱-۲ الف) اما، تلاش برای تخلیه حفره‌ی این ساختارها، به جز تعداد کمی استثناء، به ویرانی چارچوب میزبان می‌انجامد [۱۸و۱۹].

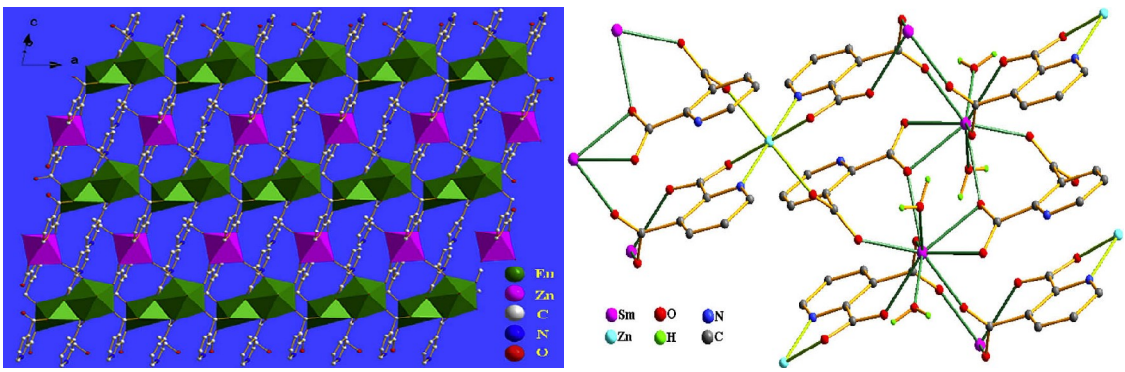
1. Secondary Building Units
2. Open-metal Sites
3. Interpenetrating Networks
4. Yaghi
5. Topology



شکل ۱-۲: تجمع چارچوب‌های فلز- آلی به‌وسیله‌ی پلیمر شدن یون‌های فلزی با اتصال دهنده‌های آلی (الف) ساختارهای فلز- بی‌پیریدین که انعطاف‌پذیر بوده و دارای توپولوژی الماس گسترده است؛(ب) کلاسترهای فلز- کربوکسیلات که سخت بوده و می‌توانند به‌وسیله‌ی بست‌های بنزنی متصل شوند و چارچوب‌های گسترده سخت را تشکیل دهند که در آن‌ها هسته‌ی کربن- اکسیژن- فلز (واحد ساختمانی ثانویه) هر کلاستر با یک آرایش هشت وجهی در یک رأس شش اتصالی از یک مکعب واقع می‌شود. اتم‌های هیدروژن برای وضوح بیش‌تر حذف شده‌اند.(الف) فلز: نارنجی، کربن: خاکستری، نیتروژن: آبی و (ب) فلز: بنفش، اکسیژن: قرمز، کربن: خاکستری می‌باشد)

شیمی‌دان‌ها به مرور دریافتند که اتصال دهنده‌های چند دندانه مثل کربوکسیلات‌ها به دلیل توانایی جمع کردن یون‌های فلزی در کنار یکدیگر به شکل کلاسترهای فلز- اکسیژن- کربن امکان تشکیل چارچوب‌های با سختی بیش‌تر را فراهم می‌کنند این کلاسترها همان واحدهای ساختمانی ثانویه می باشند (شکل ۱-۲ ب).

در واقع آن‌ها کمپلکس‌های مولکولی و واحدهای کلاستری هستند که در آن‌ها مدل‌های کوئوردیناسیونی لیگاند و محیط کوئوردیناسیونی فلز برای تبدیل این قطعه‌ها به شبکه‌های متخلخل گسترده نقش مهمی دارند. استفاده از اتصال دهنده‌های چند مکانی(۱، ۴-بنزن‌دی‌کربوکسیلات، ۱، ۳، ۵، ۷- آدامنتان‌تتراکربوکسیلات و ...) در این تبدیل‌ها نقش اصلی را دارد [۱۶]. به این ترتیب، در راستای هدف حفظ ساختار چارچوب‌های فلز-آلی کربوکسیلاتی و نیز ایجاد تخلخل بالا در آن‌ها، واحدهای ساختمانی ثانویه به عنوان مبنایی برای طراحی معرفی می‌شوند. یکی از کمپلکس‌های بی‌نظیر در این زمینه $[Eu_2Zn(py\text{-}2,3\text{-}dc)_4(H_2O)_4{\cdot}4H_2O]_n$ می‌باشد که واحدهای ساختمانی ثانویه در آن مشخص شده است (شکل ۱-۳) [۲۰].



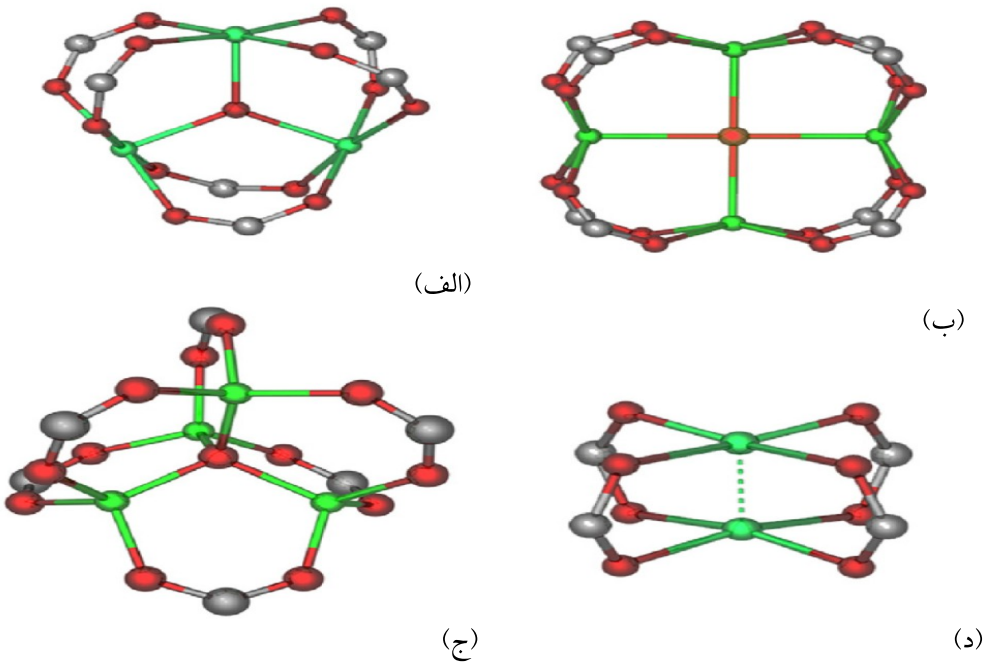
(ب) (الف)

شکل ۱-۳: (الف) نمایش کمپلکس $[Eu_2Zn(py\text{-}2,3\text{-}dc)_4(H_2O)_4{\cdot}4H_2O]_n$ و (ب) واحدهای ساختمانی ثانویه در آن

۱-۳-۱ شکل واحدهای ساختمانی ثانویه

مثال‌هایی از ساختارهای واحدهای ساختمانی ثانویه را در شکل ۱-۴ می‌بینید. شکل ۱-۴ الف و ۱-۴ ب، به‌ترتیب، واحدهای ساختمانی ثانویه با آرایش‌های صفحه‌ای مربعی و مثلثی را برای اتم‌های فلز نشان می‌دهند. شکل ۱-۴ ج اتم‌های فلزی چهاروجهی پیرامون یک اکسوآنیون مرکزی را نشان می‌دهد و ساختار

چرخ دنده‌ای[1] (پره‌ای) دو فلزی نیز در شکل ۱-۴ د نشان داده شده است. در همه‌ی موارد بین دو یون فلزی، به‌وسیله‌ی اتم‌های کوئوردیناسیونی مربوط به لیگاند، پل ایجاد می‌شود. در واقع جهت‌گیری اتصال دهنده‌ها شکل نهایی را تعیین می‌کند. البته شکل هندسی واحد ساختمانی ثانویه افزون بر ساختار لیگاند و نوع فلز به کار گرفته شده، به نسبت استوکیومتری فلز به لیگاند، نوع حلال و منبع آنیون‌هایی که برای متعادل کردن بار یون فلزی به کار می‌رود نیز بستگی دارد [۱۰].



شکل ۱-۴: نمایش ساختاری چند واحد ساختمانی ثانویه، شامل: (الف) صفحه‌ی سه گوش، (ب) صفحه مربعی، (ج) چهاروجهی، (د) پره‌ای (فلز: سبز، اکسیژن: قرمز، کربن: خاکستری)

واحدهای ساختمانی ثانویه به دلیل این که یون‌های فلزی به وسیله‌ی واحدهای کربوکسیلاتی، در جایگاه‌های مربوط قفل شده‌اند به اندازه‌ی کافی سخت هستند، به عبارت دیگر به جای یک یون فلزی در یک رأس شبکه (مشابه ترکیب‌های فلز- بی‌پیریدین)، چند یون فلزی در کنار هم رأس‌های سخت و بزرگی را فراهم

1. Paddlewheel

می‌کنندکه به وسیله‌ی اتصال دهنده‌ها به هم متصل شده و چارچوب‌های گسترده با پایداری ساختاری بسیار زیاد را می‌سازند [۱۵].

۱-۳-۲ اثر واحدهای ساختمانی ثانویه بر اندازه‌ی حفره و تخلخل چارچوب

دو راهبرد پیشرفته در ساخت چارچوب‌های با تخلخل بالا وجود دارد. برای درک اثر واحدهای ساختمانی ثانویه بر اندازه‌ی حفره و تخلخل چارچوب‌ها مقایسه‌ی بین این دو راهبرد، که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌شود بسیار راه گشا خواهد بود. الف) استفاده از اتصال‌های طولانی که فضای بین رأس‌ها را در شبکه افزایش می‌دهد و نسبت به طول اتصال‌دهنده‌ها، فضای حفره‌ای مناسبی را ایجاد می‌کند (شکل ۱-۲ الف) یک پیوند به وسیله‌ی یک رشته از پیوندها جایگزین می‌شود، این فرآیند را **گسترش**[1] می‌نامیم. اگرچه چنین ساختارهای گسترده‌ای، حفره‌های بزرگی را ایجاد می‌کنند، اما در عمل، در هم تنیدگی بالایی را نشان می‌دهند و در نتیجه تخلخل پایینی دارند. ب) جایگزینی یک رأس تک فلزی از شبکه به وسیله‌ی یک گروه از رأس‌های چند فلزی. این فرآیند که ساختارهای باز با سختی بسیار زیاد و بدون تمایل به در هم تنیدگی را نتیجه می‌دهد **تزئین**[2] نامیده می‌شود (شکل ۱-۲ ب) (جایگزینی رأس‌ها در یک شبکه‌ی دارای اتصال نیتروژنی به وسیله‌ی یک گروه از رأس‌های دارای نیتروژن، نوع ویژه‌ای از تزئین است که آن را **افزودن**[3] می‌نامیم) [۱۷]. در فرآیند تجمع چارچوب‌ها، افزایش تعداد چارچوب‌های دارای اتصال دهنده‌های چند مکانی، مانند ۱ ،۳، ۵- بنزن‌تری‌بنزوات، به دلیل داشتن چند جایگاه برای اتصال، باعث می‌شود که اتصال دهنده‌های مورد نظر، افزون بر فرآیند گسترش، برای تزئین یک رأس هم وارد عمل شوند. می‌توان نتیجه گرفت که اندازه‌ی حلقه‌ها (یا حفره‌ها) و اندازه‌ی حفره‌ها در شبکه، با تزئین، افزودن یا ترکیبی از آن‌ها

1. Expansion
2. Decoration
3. Augmentation