

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان

سنتز و مطالعه پلیمرهای کئوردیناسیونی سرب(II) با برخی لیگاندهای دهنده

نیتروژن و لیگاند پل ساز دی کربوکسیلات

استاد راهنما

دکتر بهروز شعبانی

استاد مشاور

دکتر علی اکبر خاندان

پژوهشگر

فریبا قرقره‌چی

زمستان ۱۳۹۳

نام خانوادگی دانشجو: قرره‌چی	نام: فریبا
عنوان پایان نامه: سنتز و مطالعه پلیمرهای کئوردیناسیونی سرب (II) با برخی لیگاندهای دهنده نیتروژن و لیگاند پل ساز دی کربوکسیلات	
استاد راهنما: دکتر بهروز شعبانی	استاد مشاور: دکتر علی اکبر خاندان
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی	
گرایش: شیمی معدنی	
دانشگاه: تبریز	تاریخ فارغ التحصیلی: دی ماه ۹۳
دانشکده: شیمی	
تعداد صفحه: ۸۷	
<p>کلید واژه ها: پلیمرهای کئوردیناسیونی، لیگاند دی کربوکسیلات، لیگاند ۱ و ۱۰- فنانترولین، تعیین ساختار با اشعه‌ی ایکس</p> <p>چکیده: سرب (II) با آرایش الکترونی لایه ظرفیت $6s^2$، یون نسبتاً بزرگی است و این ویژگی اجازه می‌دهد که تنوع وسیعی از اعداد کئوردیناسیونی در کمپلکس‌ها با هندسه‌های متنوع وجود داشته باشد. وجود لیگاندهای پل ساز بر تنوع این ساختارها بصورت پلیمرهای کئوردیناسیونی می‌افزاید. در این کار پژوهشی چهار کمپلکس جدید بصورت پلیمرهای کئوردیناسیونی از سرب (II) با لیگاند دهنده نیتروژنی ۱ و ۱۰- فنانترولین و لیگاند پل ساز دی کربوکسیلاتی ترفتالیک اسید (کمپلکس‌های ۱ و ۲) و یا کلرید (کمپلکس‌های ۳ و ۴) سنتز گردید. کمپلکس‌های شامل پل ترفتالات با روش سولوترمال و یا تبخیر آهسته از حلال DMF (دی متیل فرم آمید) و کمپلکس‌های شامل پل کلرید با روش شاخه جانبی و یا شاخه H شکل، سنتز شدند. در ادامه کمپلکس‌های سنتزی با روش‌های معمول شناسایی نظیر FT-IR، UV-Vis و کریستالوگرافی با اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از کریستالوگرافی نشان می‌دهد که کمپلکس ۱، ۳ و ۴ به صورت پلیمرهای کئوردیناسیونی یک بعدی و کمپلکس ۲ به صورت پلیمر کئوردیناسیونی دو بعدی می‌باشد. کمپلکس ۱ شامل پل ترفتالات چهاردندانه بین دو مرکز سرب (II) و ۱ و ۱۰- فنانترولین بصورت آرایش شش کئوردینه است. وجود پل‌های ترفتالات منجر به تشکیل پلیمر یک بعدی بصورت زیگزاگ شده است. کمپلکس ۲ بصورت پلیمر دو بعدی شامل ۱ و ۱۰- فنانترولین و پل‌های مختلط ترفتالات و نیترات است. در این ساختار به هر مرکز سرب (II) دو لیگاند پل ترفتالات و لیگاند نیترات متصل شده است. در کمپلکس ۳ به هر کاتیون سرب (II) یک لیگاند ۱ و ۱۰- فنانترولین بصورت دودندانه و چهاریون کلرید بصورت پل کئوردینه شده و وجود پل‌های کلرید منجر به تشکیل پلیمر یک بعدی شده است. کمپلکس ۴ ساختار بسیار پیچیده‌ای دارد. در این ترکیب که می‌توان آن را پلیمر یک</p>	

بعدي در نظر گرفت، ليگاندهاي ۱ و ۱۰- فنانترولين در قسمت محيطي و بيروني و چندين کاتيون سرب (II) بهمراه پل هاي کلريد که به سه مرکز فلزي اتصال دارند و نيز پل نيترات در قسمت مياني قرار دارند. در هر چهار ترکيب ساختار hemidirected حاصل شده است.

تقدیم :

به پدر و مادر مهربانم که تمام زندگی ام را مدیون فداکاری ها و عشق
بی دریغشان هستم.

با سپاس فراوان از استاد گرانقدرم

جناب آقای دکتر شعبانی که در به ثمر رسیدن این پایانامه از راهنمایی
های ارزشمندشان برخوردار شدم.

فهرست مطالب

فصل اول:

- ۱-۱- مقدمه : ۱
- ۲-۱- لیگاندهای کربوکسیلات ۲
- ۱-۲-۱- لیگاندهای دی کربوکسیلات ۴
- ۲-۲-۱- بررسی طیف FT-IR لیگاندهای دی کربوکسیلات ۸
- ۳-۲-۱- بررسی طیف FT-IR لیگاند ۱ و ۴- بنزن دی کربوکسیلیک اسید ۹
- ۳-۱- لیگاند ۱ و ۱۰- فنانترولین ۱۰
- ۴-۱- شیمی فلز سرب ۱۱
- ۵-۱- بررسی پلیمرهای کئوردیناسیونی سرب (II) شامل لیگاندهای دهنده نیتروژن و لیگاند پل دی کربوکسیلات ۱۴
- ۱-۵-۱- بررسی کمپلکس $[\text{Pb}(\text{phen})_2(\text{ox})]_n \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ۱۴
- ۲-۵-۱- بررسی کمپلکس $[\text{Pb}(1,3\text{-bdc})(\text{Phen})]_n$ ۱۵
- ۳-۵-۱- بررسی کمپلکس $[\text{Pb}_2(\text{Phen})_4(\text{fum})](\text{NO}_3)_2$ ۱۶
- ۴-۵-۱- بررسی کمپلکس $[\text{Pb}_2(\text{Phen})_4(\text{CO}_3)(\text{fum})]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ ۱۷
- ۵-۵-۱- بررسی دو کمپلکس $[\text{Pb}(\text{pzp})(1,3\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Pb}(\text{ptc})(1,4\text{-bdc})]_n \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ ۱۹
- ۶-۵-۱- بررسی کمپلکس $[\text{Pb}(\text{bdc})(\text{dma})]_n$ ۲۲
- ۷-۵-۱- بررسی کمپلکس $[\text{Pb}_2(\text{Hcpip})_2(\text{suc})]_n$ ۲۵

- ۲۷..... [Pb(dmp)I₂]_n کمپلکس ۶-۱-۶-۱
- ۲۸..... ۷-۱-۷-۱-۱-۷-۱-۱ نکات مهم در ضمن عمل تبلور و رشد بلور
- ۲۹..... ۸-۱-۸-۱-۸-۱ هدف از کار پژوهشی
- ۳۰.....

فصل دوم:

- ۳۱..... ۱-۱-۱-۱-۱-۱ مواد و حلال های مصرفی
- ۳۱..... ۲-۲-۲-۲-۲-۲ دستگاه ها و تجهیزات مورد استفاده
- ۳۲..... ۳-۲-۳-۲-۳-۲ روش های سنتز کمپلکس ها
- ۳۲..... ۱-۳-۲-۱-۳-۲-۱-۳-۲ سنتز کمپلکس ۱ ([Pb(1,4-bdc)(Phen)]_n)
- ۳۳..... ۲-۳-۲-۲-۳-۲-۲ سنتز کمپلکس ۲ ([Pb₂(phen)₂(1,4-bdc)(NO₃)₂]_n)
- ۳۴..... ۳-۳-۲-۳-۳-۲ سنتز کمپلکس ۳ ([Pb(Phen)Cl₂]_n)
- ۳۵..... ۴-۳-۲-۴-۳-۲-۴ سنتز کمپلکس ۴ (C₁₂ H₈ Cl_{17.27} N_{2.73} O_{2.19} Pb₄)_n
- ۳۵..... ۵-۳-۲-۵-۳-۲-۵ سنتز کمپلکس

فصل سوم:

- ۳۷..... ۳-۳-۳-۳-۳-۳ نتایج و بحث
- ۳۷..... ۱-۳-۳-۱-۳-۳-۱-۳ بررسی و تفسیر کمپلکس ۱ [Pb(1,4-bdc)(Phen)]_n
- ۳۷..... ۱-۱-۳-۱-۱-۳-۱-۱ خواص طیف FT-IR کمپلکس [Pb(1,4-bdc)(Phen)]_n
- ۴۰..... ۲-۱-۳-۲-۱-۳-۲-۱ بررسی طیف های UV-Vis کمپلکس [Pb(1,4-bdc)(Phen)]_n
- ۴۳..... ۳-۱-۳-۳-۱-۳-۳-۱ بلورنگاری کمپلکس [Pb(1,4-bdc)(Phen)]_n
- ۴۹..... ۴-۱-۳-۴-۱-۳-۴ مقایسه کمپلکس ۱ با کمپلکس [Pb(ptc)1,4-bdc]_n.0.75H₂O

۵۱	۲-۳- بررسی و تفسیر کمپلکس $[\text{Pb}_2(\text{Phen})_2(1,4\text{-bdc})(\text{NO}_3)_2]_n$ ۲
۵۱	۱-۲-۳ - خواص طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Pb}_2(\text{Phen})_2(1,4\text{-bdc})(\text{NO}_3)_2]_n$
۵۳	۲-۲-۳- بررسی طیف های الکترونی کمپلکس $[\text{Pb}_2(\text{Phen})_2(1,4\text{-bdc})(\text{NO}_3)_2]_n$ در ناحیه مرئی و فرابنفش (UV-Vis)
۵۴	۳-۲-۳- بلورنگاری کمپلکس $[\text{Pb}_2(\text{Phen})_2(1,4\text{-bdc})(\text{NO}_3)_2]_n$
۵۹	۳-۳- بررسی و تفسیر کمپلکس $[\text{Pb}(\text{Phen})\text{Cl}_2]_n$
۶۰	۱-۳-۳- خواص طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Pb}(\text{phen})\text{Cl}_2]_n$
۶۱	۲-۳-۳- بررسی طیف های الکترونی کمپلکس $[\text{Pb}(\text{phen})\text{Cl}_2]_n$ در ناحیه مرئی و فرابنفش (UV-Vis)
۶۱	۳-۳-۳- بلورنگاری کمپلکس $[\text{Pb}(\text{phen})\text{Cl}_2]_n$
۶۸	۴-۳- بررسی و تفسیر کمپلکس ۴
۶۸	۱-۴-۳- بررسی طیف FT-IR کمپلکس ۴
۶۹	۲-۴-۳- بررسی طیف های الکترونی کمپلکس ۴ در ناحیه مرئی و فرابنفش (UV-Vis)
۷۰	۳-۴-۳- بلورنگاری کمپلکس ۴
۷۹	۵-۳- طیف FT-IR کمپلکس
۸۰	۶-۳- نتیجه گیری
۸۱	۷-۳- پیشنهادات
۸۳	منابع و ماخذ

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱-۱- طریق اتصال لیگاند کربوکسیلاتی ۲
- شکل ۱-۱-۲- شیوه های کئوردیناسیون لیگاندهای کربوکسیلاتی ۳
- شکل ۱-۱-۳- انواع لیگاندهای آلیفاتیک دی کربوکسیلات ۴
- شکل ۱-۱-۴- انواعی از لیگاندهای دی کربوکسیلاتی آروماتیکی شامل حلقه بنزن ۵
- شکل ۱-۱-۵- انواعی از لیگاندهای دی کربوکسیلاتی آروماتیکی شامل حلقه پیریدین ۶
- شکل ۱-۱-۶- لیگاندها با چند سر کربوکسیلاتی ۷
- شکل ۱-۱-۷- شیوه های کئوردیناسیونی لیگاند H_4betd ۷
- شکل ۱-۱-۸- شیوه های کئوردیناسیونی پیشنهادی برای ایزومرهای مختلف بنزن دی کربوکسیلات ۸
- شکل ۱-۱-۹- طیف FT-IR ترفتالیک اسید و نمک های سدیم ترفتالات و لیتیم ترفتالات ۱۰
- شکل ۱-۱-۱۰- لیگاند $10a$ و فنانتروالین و $2,2'$ -بای پیریدین ۱۱
- شکل ۱-۱-۱۱- آرایش لیگاندها در اطراف کره کئوردیناسیونی سرب (II) ۱۲
- شکل ۱-۱-۱۲- شبکه دو بعدی شکل گرفته از برهمکنش های $\pi-\pi$ stacking ما بین زنجیره های یک بعدی در ترکیب $\{[Pb(phen)_2(ox)].5H_2O\}_n$ در طول محور c ۱۴
- شکل ۱-۱-۱۳- پیوندهای هیدروژنی ما بین لایه های کئوردیناسیونی و شبکه زنجیری آن در طول محور a در ترکیب $\{[Pb(phen)_2(ox)].5H_2O\}_n$ ۱۵
- شکل ۱-۱-۱۴- شمایی از زنجیره یک بعدی نردبانی ترکیب $[Pb(1,3-bdc)(Phen)]_n$ ۱۶
- شکل ۱-۱-۱۵- بخشی از کاتیون در ساختار $[Pb_2(C_{12}H_8N_2)_4(C_4H_2O_4)](NO_3)_2$ ۱۶
- شکل ۱-۱-۱۶- قطعه ای از ساختار $[Pb_2(C_{12}H_8N_2)_4(CO_3)(C_4H_2O_4)]_n$ ۱۷
- شکل ۱-۱-۱۷- بر همکنش $\pi-\pi$ بین لیگاند های Phen و به وجود آوردن شبکه دو بعدی (2D) ۱۸
- شکل ۱-۱-۱۸- ساختار دو بعدی حاصل از بر همکنش های پیوند هیدروژن ۱۹
- شکل ۱-۱-۱۹- ساختار لیگاندهای pzp و ۱۹
-ptc ۲۰

- شکل ۱-۲۰- (a) محیط کئوردیناسیونی اطراف سرب (II) (b) ساختار یک بعدی (c) ساختار دو بعدی با برهمکنش های $\pi-\pi$ (d) ساختار سوپرامولکولی 3D ۲۱
- شکل ۱-۲۱- (a) محیط کئوردیناسیونی اطراف سرب (II) (b) ساختار یک بعدی زیگزاگ (c) ساختار دو بعدی با برهمکنش های $\pi-\pi$ (d) ساختار سوپرامولکولی 3D ۲۲
- شکل ۱-۲۲- محیط کئوردیناسیونی اطراف Pb(II) در کمپلکس $[Pb(1,4-bdc)(dma)]_n$ ۲۳
- شکل ۱-۲۳- شیوه های کئوردیناسیونی لیگاند bdc در کمپلکس $[Pb(1,4-bdc)(dma)]_n$ ۲۳
- شکل ۱-۲۴- ساختار دو بعدی (2D) کمپلکس $[Pb(1,4-bdc)(dma)]_n$ متصل شده با لیگاند های چهاردندانه 1,4-bdc ۲۴
- شکل ۱-۲۵- ساختار سه بعدی (3D) کمپلکس $[Pb(1,4-bdc)(dma)]_n$ ۲۴
- شکل ۱-۲۶- ساختار لیگاند H_2cpip و دی کربوکسیلات به کار رفته در ساختار کمپلکس $[Pb_2(Hcpip)_2(suc)]_n$ ۲۵
- شکل ۱-۲۷- (a) محیط کئوردیناسیونی Pb(II) در کمپلکس (b) واحدهای دو هسته ای Pb(II) در زنجیر ۲۲ عضوی در کمپلکس ساختار یک بعدی حلقه و زنجیر در کمپلکس (d) ساختار لایه ای 2D کمپلکس تشکیل یافته در میان بر همکنش های تراکمی $\pi \dots \pi$ ۲۶
- شکل ۱-۲۸- واحد تکرار شونده کمپلکس $[Pb(dmp)I_2]_n$ ۲۷
- شکل ۱-۲۹- بخشی از پلیمر کئوردیناسیونی یک بعدی $[Pb(dmp)I_2]_n$ ۲۷
- شکل ۱-۳۰- محیط کئوردیناسیونی سرب (II) در پلیمر کئوردیناسیونی $[Pb(dmp)I_2]_n$ ۲۸
- شکل ۲-۱- اتوکلاو ۳۳
- شکل ۲-۲- لوله اچ **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۳-۱- طیف FT-IR کمپلکس $[Pb(1,4-bdc)(Phen)]_n$ ۳۸
- شکل ۳-۲- طیف FT-IR لیگاند ۱ و ۱۰- فنانترولین ۳۸
- شکل ۳-۳- طیف FT-IR لیگاند ۱ و ۴- بنزن دی کربوکسیلیک اسید (ترفتالیک اسید) ۳۹
- شکل ۳-۴- طیف های الکترونی لیگاند ها ۴۱
- شکل ۳-۵- طیف الکترونی کمپلکس $[Pb(1,4-bdc)(Phen)]_n$ ۴۲

- شکل ۳-۶- محیط کئوردیناسیونی اطراف سرب(II) در کمپلکس $[Pb(1,4-bdc)(Phen)]_n$ (ellipsoid) ۴۳ (%30)
- شکل ۳-۷- ساختار پلیمری یک بعدی زیگزاگ کمپلکس $[Pb(1,4-bdc)(Phen)]_n$ ۴۴
- شکل ۳-۸- شیوه کئوردیناسیونی لیگاند ترفتالات به فلز سرب در کمپلکس ۱ ۴۴
- شکل ۳-۹- فاصله های $\pi-\pi$ مرکز به مرکز و رودررو بین حلقه های لیگاند ۱ و ۱۰- فنانتروлін و ۱ و ۴- بنزن دی کربوکسیلات ۴۷
- شکل ۳-۱۰- فاصله های $\pi-\pi$ مرکز به مرکز و رودرودو لیگاند فنانتروлін مجاور همدیگر ۴۷
- شکل ۳-۱۱- هندسه کئوردیناسیونی اطراف سرب (II) ۴۸
- شکل ۳-۱۲- گرد همایی دو بعدی (2D) طی بر همکنش های $\pi-\pi$ کمپلکس $[Pb(1,4-bdc)(Phen)]_n$ ۴۸
- شکل ۳-۱۳- اندازه زاویه ها بین اکسیژن های دی کربوکسیلات و یون سرب(II) ۴۹
- شکل ۳-۱۴- مقایسه محیط کئوردیناسیونی کمپلکس ۱ و کمپلکس $[Pb(ptc)1,4-bdc).0.75H_2O]$ ۵۰
- شکل ۳-۱۵- مقایسه دو ساختارهای دو کمپلکس ۱ و $[Pb(ptc)1,4-bdc).0.75H_2O]$ ۵۱
- شکل ۳-۱۶- طیف FT-IR کمپلکس $[Pb_2(Phen)_2(1,4-bdc)(NO_3)_2]_n$ ۵۲
- شکل ۳-۱۷- طیف الکترونی کمپلکس $[Pb_2(Phen)_2(1,4-bdc)(NO_3)_2]_n$ ۵۳
- شکل ۳-۱۸- محیط کئوردیناسیونی اطراف سرب(II) در کمپلکس $[Pb_2(Phen)_2(1,4-bdc)(NO_3)_2]_n$ (Ellipsoid %30) ۵۴
- شکل ۳-۱۹- ساختار دو بعدی کمپلکس $[Pb_2(Phen)_2(1,4-bdc)(NO_3)_2]_n$ ۵۵
- شکل ۳-۲۰- هندسه اطراف مراکز سرب(II) ۵۸
- شکل ۳-۲۱- زوایای پیوندی بین اتم های اکسیژن دی کربوکسیلاتی و مراکز سرب(II) ۵۹
- شکل ۳-۲۲- طیف FT-IR کمپلکس $[Pb(phen)Cl_2]_n$ ۶۰
- شکل ۳-۲۳- طیف الکترونی کمپلکس $[Pb(phen)Cl_2]_n$ ۶۱
- شکل ۳-۲۴- محیط کئوردیناسیونی اطراف سرب (II) کمپلکس $[Pb(phen)Cl_2]_n$ (ellipsoids%50) ۶۲

شکل ۳-۲۵- ساختار پلیمر یک بعدی (1D) کمپلکس

۶۳[Pb(phen)Cl₂]_n

شکل ۳-۲۶- هندسه اطراف مراکز سرب (II) ۶۵

شکل ۳-۲۷- ساختار دوبعدی کمپلکس [Pb(phen)Cl₂]_n طی برهمکنش های $\pi-\pi$ بین حلقه های

آروماتیکی ۶۶

شکل ۳-۲۸- فاصله ی $\pi-\pi$ مرکز به مرکز و رودررو بین حلقه های آروماتیکی لیگاند فنانتروپین در

کمپلکس ۳ ۶۷

شکل ۳-۲۹- زوایای پیوندی مراکز سرب (II) در کمپلکس [Pb(phen)Cl₂]_n ۶۷

شکل ۳-۳۰- ساختار پلیمر یک بعدی کمپلکس [Pb(dmp)I₂]_n ۶۸

شکل ۳-۳۱- طیف FT-IR کمپلکس ۴ ۶۹

شکل ۳-۳۲- طیف الکترونی کمپلکس ۴ ۷۰

شکل ۳-۳۳- محیط کئوردیناسیونی اطراف مراکز سرب (II) ۷۱

شکل ۳-۳۴- نمایش سلول واحد کریستال ۷۲

شکل ۳-۳۵- ساختار پلیمری یک بعدی ۷۲

شکل ۳-۳۶- هندسه اطراف مراکز سرب (II) ۷۵

شکل ۳-۳۷- فاصله های $\pi-\pi$ بین حلقه های فنانتروپین در کمپلکس ۴ ۷۳

شکل ۳-۳۸- ساختار سوپرامولکولی دو بعدی (2D) طی برهمکنش های $\pi-\pi$ کمپلکس ۷۷

شکل ۳-۳۹- طول زوایای پیوندی در کمپلکس ۴ ۷۷

شکل ۳-۴۰- شکل FT-IR لیگاند

۸۰ نیکوتینوهیدرازید

شکل ۳-۴۱- شکل FT-IR کمپلکس ۵ ۸۰

جدول ۱-۱- شعاع سرب (II)	۱۳
جدول ۱-۲- لیست مواد مصرفی	۳۱
جدول ۱-۳- انتقال الکترونی لیگاند ها	۴۱
جدول ۲-۳- داده های بلورنگاری کمپلکس $[Pb(1,4-bdc)(Phen)]_n$	۴۵
جدول ۳-۳- طول پیوند ها (Å) و اندازه زوایای ($^{\circ}$) انتخابی کمپلکس $[Pb(1,4-bdc)(Phen)]_n$	۴۶
جدول ۴-۳- داده های بلورنگاری $[Pb_2(Phen)_2(1,4-bdc)(NO_3)_2]_n$	۵۶
جدول ۵-۳- طول پیوند ها (Å) و اندازه زوایای ($^{\circ}$) انتخابی کمپلکس $[Pb_2(Phen)_2(1,4-bdc)(NO_3)_2]_n$	۵۷
جدول ۶-۳- داده های بلورنگاری کمپلکس $[Pb(phen)Cl_2]_n$	۶۳
جدول ۷-۳- طول پیوندها و زوایای پیوندی کمپلکس $[Pb(phen)Cl_2]_n$	۶۴
جدول ۸-۳- داده های بلورنگاری کمپلکس ۴	۷۳
جدول ۹-۳- طول پیوندها و زوایای پیوندی کمپلکس ۴	۷۳
جدول ۱۰-۳- برخی از بر همکنش های غیر کووالان در کمپلکس	۷۸

اختصارات

Phen	1,10-phenanthroline
Bpy	2,2'-bipyridine
Ox	Oxalate
Fum	Fumarate
1,4-H ₂ bdc	Benzene-1,4-dicarboxylic acid
1,3-H ₂ bdc	Benzene-1,3-dicarboxylic acid
Pzp	Pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline
Ptc	2-phenyl – 1H-1,3,7,8-tetraaza- cyclopenta-phenanthroline
dma	N,N-dimethylacetamide



فصل اول

بررسی منابع

۱-۱- مقدمه :

فلز سرب در سلسله کاربردها از جمله: استفاده در پوشش‌ها، افزودنی به سوخت، باتری ها، جوشکاری و ... را مورد استفاده قرار گرفته است. این در حالی است که خواص آلوده کنندگی محیط زیست استفاده از آن را دچار مشکلاتی ساخته است. داشتن دانش جامعی از خواص کئوردیناسیونی Pb(II) شامل دیدگاههایی درباره‌ی جفت الکترون‌های تنها، عددکئوردیناسیونی و هندسه‌ی کئوردیناسیونی برای درک Pb(II) در سطح مولکولی بسیار حائز اهمیت می‌باشد [۱]. به عبارت دیگر، در مقایسه با فلزات عناصر واسطه، فلز سرب از گروه اصلی، کئوردیناسیون خاص و خواص الکترونی کمیابی در انتهای گروه چهاردهم جدول تناوبی از خود به اجرا می‌گذارد که یک موقعیت جالب توجهی برای سنتز و جمع‌آوری ساختارهای جدید مختص این فلز از خود به نمایش می‌گذارد. پلیمرهای کئوردیناسیونی یک طبقه مهمی از مواد هیبریدی آلی- معدنی را تشکیل می‌دهند که توجه بسیاری را نه تنها به دلیل ساختارهای متنوع و جالب توجه آنها، بلکه به دلیل پتانسیل‌های کاربردی در مواد جامد عامل دار^۱، تبادل یون^۲، کاتالیست‌ها و... به خود جلب کرده است [۲]. پلیمرهای کئوردیناسیونی فوائد ذاتی مرتبط با نوع فلز استفاده شده از خود نشان می‌دهند که عبارتند از:

۱. پیوندهای فلز- لیگاند اتصالات هدایت شده نشان می‌دهند که می‌تواند در کنترل سیستماتیکی و میزان کردن ابعاد آنها مورد استفاده قرار گیرد.
۲. پلیمرهای کئوردیناسیونی دارای کاربردهای مغناطیسی، الکتریکی، نوری، کاتالیزوری هستند که مرتبط با عناصر فلزی که شامل می‌باشد، است [۳،۴].
۳. عناصر فلزی مختلف ماموریت‌های متفاوتی در سیستم‌های بیولوژیکی مانند حمل اکسیژن، فعال‌سازی ژن، کاتالیست‌های پپتیدی را دارا می‌باشد [۵].

در نتیجه، پلیمرهای کئوردیناسیونی متنوعی از ترکیبات M(II)-L با انتخاب دقیق یون‌های فلزی و لیگاندهای چند دندانه‌ای پل ساخته می‌شوند، که در آن L برخی از لیگاندهای آلی دهنده نیتروژن و اکسیژن مانند ۱۰- فناترولین (Phen) و لیگاندهای آلی منو، دی و پلی کربوکسیلات که اغلب برای جمع‌آوری کمپلکس‌های متنوع انتخاب می‌شوند، است [۶].

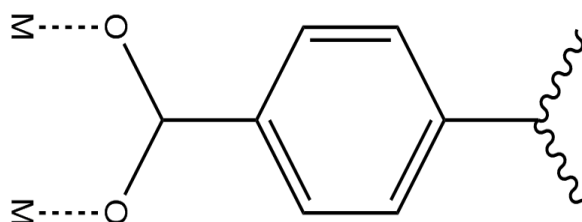
^۱Functional solid materials

^۲Ion exchange

همچنین، pb(II)-carboxylates که ساختارهای ماکروسیکلی و ساختارهای فلز-آلی حجیم را نشان می‌دهند در مقالات گزارش شده اند. همچنین تعداد محدودی از Pb(II)-dicarboxylates شامل لیگاندهای آلیفاتیک اسید آلی با جرم مولکولی پایین شناخته شده اند [۷].

۱-۲- لیگاندهای کربوکسیلات

از آنجایی که کربوکسیلیک اسید می‌تواند برای تعادل بار دپروتونه شود نیاز استفاده از یون‌های مخالف را بر طرف می‌کند. همچنین این ترکیبات می‌توانند به شیوه‌های مختلف از جمله به صورت تک دندان به فلز کئوردینه شوند (شکل ۱-۱) [۸].

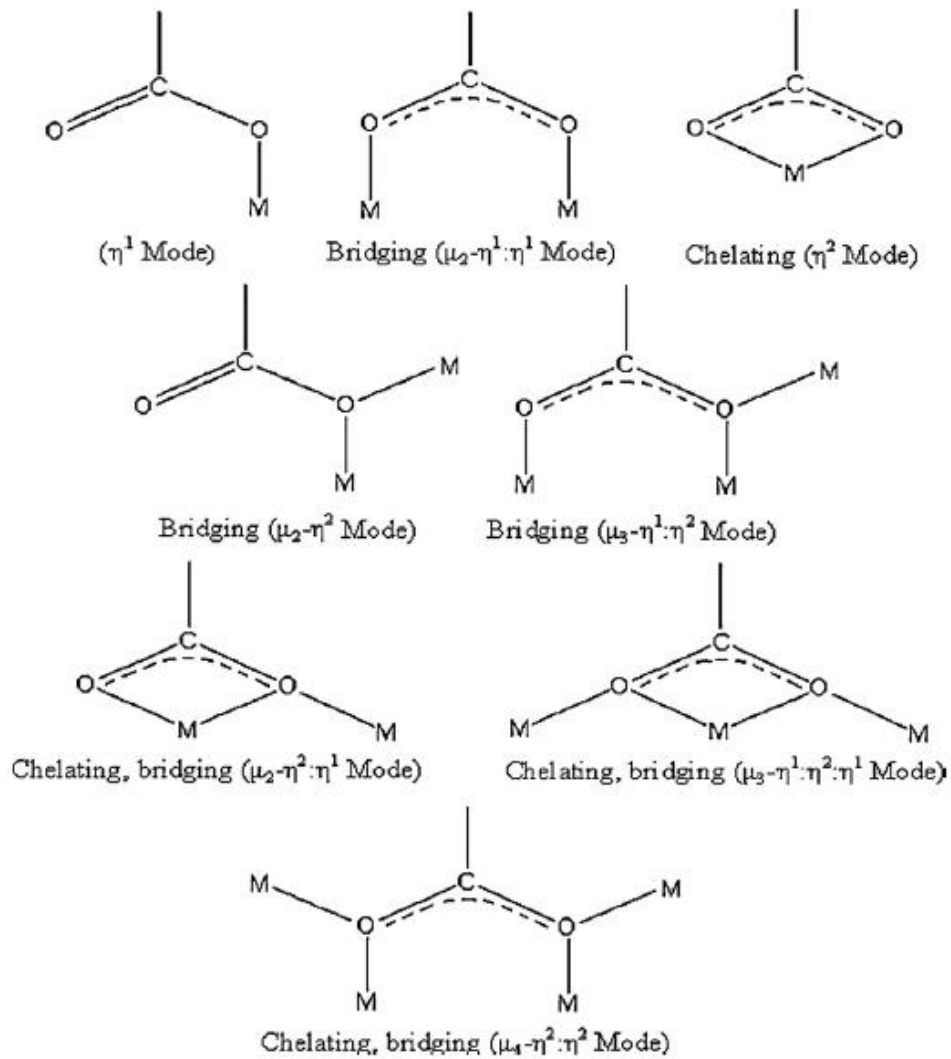


شکل ۱-۱- طریقه اتصال لیگاند کربوکسیلاتی

علاوه بر این، توانایی کربوکسیلات‌ها برای تشکیل بیش از یک پیوند کئوردیناسیون بر جذابیت آنها افزوده است. توانایی کربوکسیلات‌ها از جمله چند دندان‌ه‌ای بودن این لیگاندها (ایجاد کی‌لیت و یا کئوردیناسیون به صورت دو تک دندان‌ه‌ای) در کمپلکس‌های کئوردیناسیونی مجزا به خوبی دیده می‌شود و این مساله شانس کربوکسیلات‌ها را برای تولید ساختار چهارچوب^۱ افزایش می‌دهد. این چهارچوب‌ها از طریق کئوردینه شدن کربوکسیلات‌ها با فلز شکل می‌گیرد و در صورت کئوردینه شدن همزمان به چند فلز، کلاسترهای فلز-دی کربوکسیلات چند هسته‌ای تشکیل می‌شود. لیگاندهای کربوکسیلات جزء خانواده بزرگ لیگاندهای دهنده اکسیژن (O-donor) از نقطه نظر شکل دادن پیوندهای قوی و زنجیره‌های وسیع فراوانی بسیاری دارند. لیگاندهای کربوکسیلاتی به علت دارا بودن شیوه‌های کئوردیناسیونی متنوع برای تشکیل شبکه‌های کئوردیناسیونی چندوجهی گزینه‌های مناسبی می‌باشند. افزایش اتم‌های دهنده لیگاند و شمار زنجیره‌های کی‌لیت‌کننده پایداری بیشتر کمپلکس‌ها و شیوه‌های کئوردیناسیونی متنوع از جمله تک دندان‌ه‌ای، کی‌لیت، پل و ... را نتیجه می‌دهد (شکل ۱-۲). توانایی گروه‌های کربوکسیلاتی برای شکل دادن هر دو شیوه

^۱framework

کتوردیناسیونی به صورت کی لیت و پل نشانگر این است که آنها تنها به صورت اتصال دهنده‌های خطی عمل نمی‌کنند و ممکن است که باعث ایجاد شبکه‌های کتوردیناسیون پیچیده تری نیز شوند [۹].

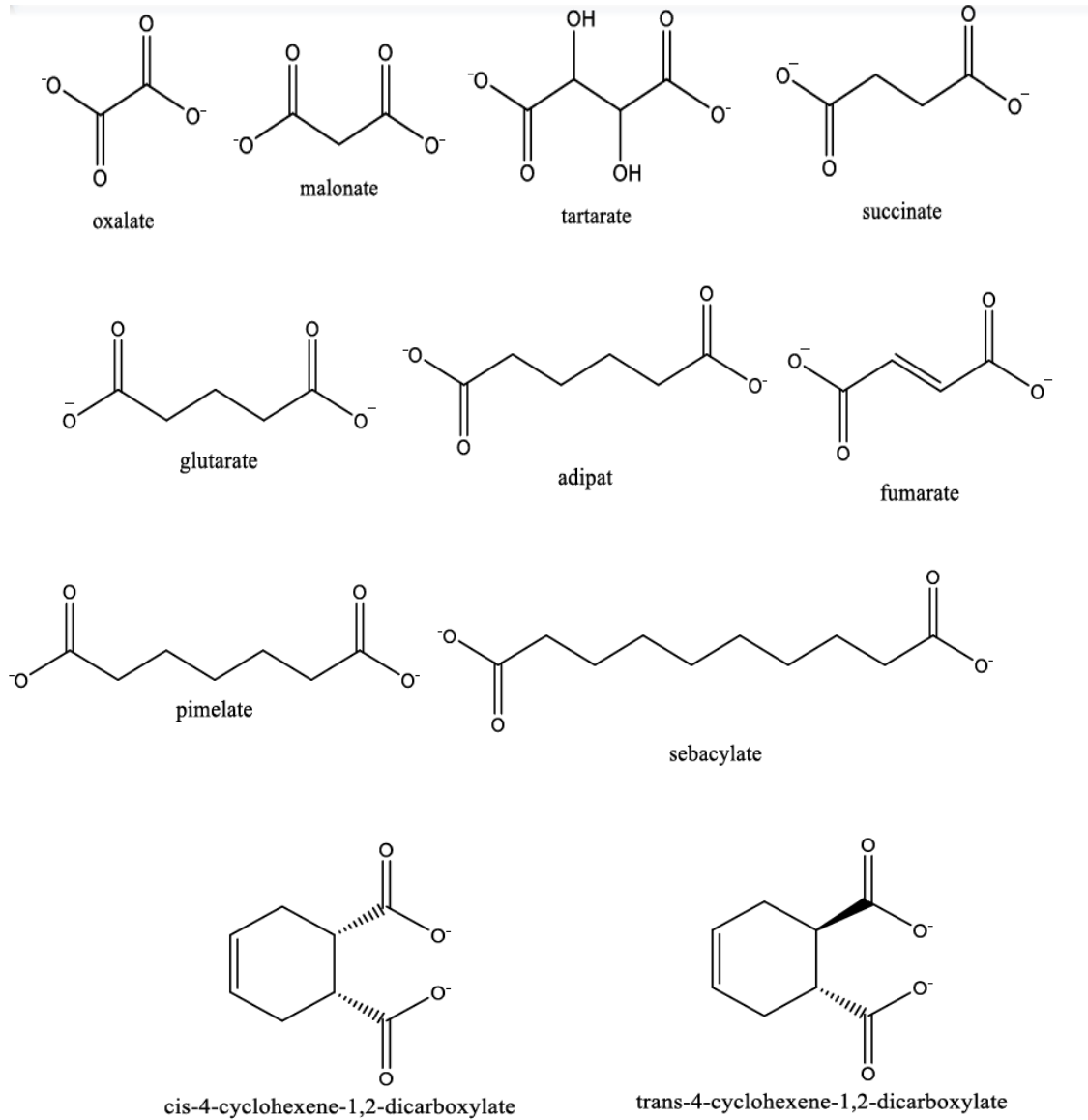


شکل ۱-۲- شیوه های کتوردیناسیون لیگاندهای کربوکسیلاتی

۱-۲-۱- لیگاندهای دی کربوکسیلات

لیگاندهای دی کربوکسیلاتی را می‌توانیم در دو دسته آلیفاتیک و آروماتیک طبقه بندی کنیم.

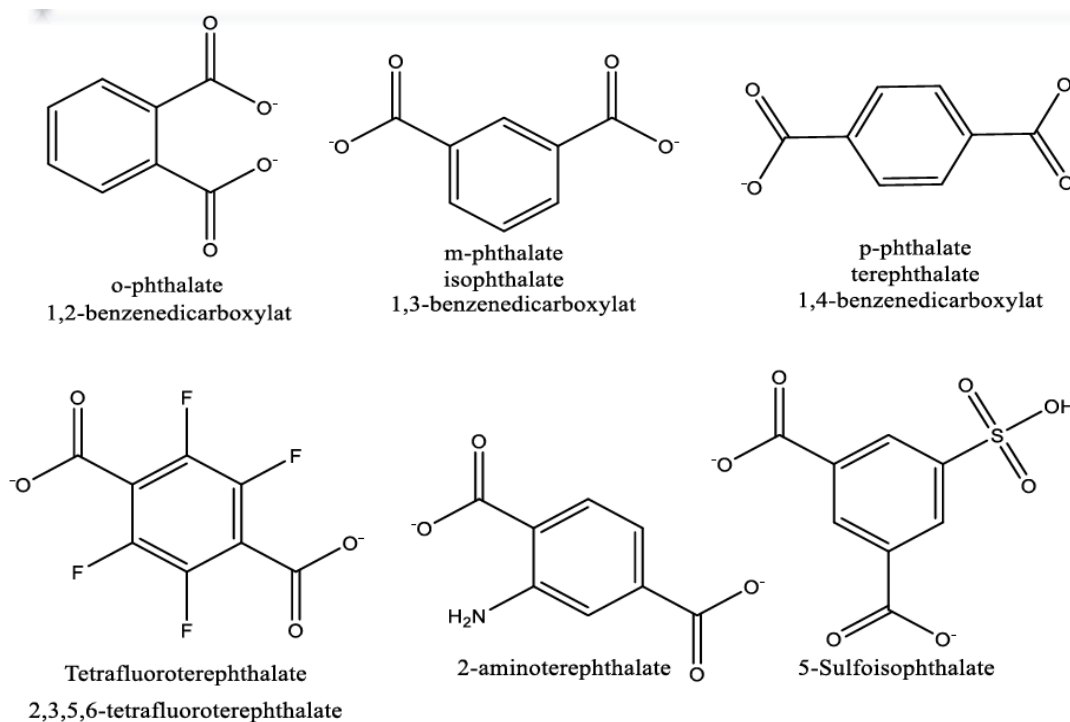
در شکل ۱-۳ انواعی از لیگاندهای دی کربوکسیلات آلیفاتیک نشان داده شده است [۱۰].



شکل ۱-۳- انواع لیگاندهای آلیفاتیک دی کربوکسیلات

فصل اول : بررسی منابع

لیگاندهای دی کربوکسیلاتی آروماتیکی به طور گسترده ای به عنوان لیگاندهای آلی برای ایجاد مواد هیبریدی آلی- معدنی به کار برده شده اند. این نوع لیگاندها دارای ویژگی های هر دو بخش آروماتیکی و دی کربوکسیلاتی می باشند، که به عنوان پل بین دو یا چند مرکز فلزی به صورت کاملا پایدار قرار می گیرند [۱۱]. در شکل ۴-۱ انواعی از لیگاندهای دی کربوکسیلات آروماتیکی نشان داده شده اند [۱۲-۱۵].



شکل ۴-۱- انواعی از لیگاندهای دی کربوکسیلاتی آروماتیکی شامل حلقه بنزن

انواعی از لیگاندهای آروماتیکی دی کربوکسیلات شامل حلقه های پیریدینی می باشند که در شکل ۴-۱- ۵ نشان داده شده اند.

