

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایاننامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان:

سنتر، شناسایی و بررسی ساختار بلوری کمپلکس‌های فلزات واسطه Cd ، Hg

با لیگاندهای انتقال پروتون اسید-باز بنزن-۱، ۲، ۴، ۵-تترا کربوکسیلیک اسید با

آمین‌های آلیفاتیک زنجیری

استاد راهنما:

دکتر مجید اسم حسینی

پژوهشگر:

مریم محبی

آبان ماه ۱۳۹۱

حق چاپ و تکثیر مطالب این پایان‌نامه برای دانشگاه ارومیه محفوظ است.

پاس و قدردانی

پاس خدایی را که اول است و پیش از او اولی نبود و بعد از او آخری نباشد، پاسی که حد آن را انتها نباشد و پیمانش را دستری نباشد. خداوند را بسیار شاکرم که به من قوت بخشید تا به پشتیبانی و حمایت خانواده ام و راهبانی های ارزنده اساتید بزرگوارم این مقطع تحصیلی را با موفقیت به پایان برسانم.

اتنان قلبی خود را خدمت اساتد راهبانی عالیقدر، جناب آقای دکتر محمد اسم حسینی که افتخار شاگردی ایشان را داشته و از محضر ایشان درس های بسیاری از جمله درس زندگی آموختم، تقدیم می کنم و از ایشان به پاس همه راهبانی ها و همراهی هایشان شکر و قدردانی می نمایم.

از اساتید ارجمندم، جناب آقای دکتر ولی گلشنلو و جناب آقای دکتر علیرضا داس که قبول زحمت داورى این پایان نامه را فرمودند، کمال شکر و قدردانی را دارم و آرزوی کنم که خداوند سایه سار این بزرگواران را همیشه بر سر ما مستدام بدارد.

همچنین از جناب آقای دکتر نادر علی ناینده تحصیلات تکمیلی و جناب آقای مهندس غزیزی که در طی انجام پایان نامه کمک و همراهی های ایشان شامل حال بنده بود، شکر وافر دارم.

از همسر بزرگوار و همراهم جناب آقای مهندس محسن صداقت که در تمام لحظات سخت، صبورانه بنده را همراهی کرده و باراهبانی های روشنگرانه خود را هکشتای اینجانب بودند، کمال شکر را دارم.

همچنین، در این مجال بر خود لازم می دانم از همراهی صمیمانه ی خواهران و برادر عزیزم سنا، مرده و وحید؛ زحمات خالصانه و پشتیبانی عموزن عموی بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین محبی و سرکار خانم لیلا مقتدری؛ واز کلیه دوستان و عزیزانی که در طی انجام مراحل پایان نامه صمیمانه یاری ام نمودند، سپاسگزاری نمایم.

«امید است این مختصر، چراغی باشد فراراه پویندگان علم و معرفت»

مریم محبی

آبان ۱۳۹۵

به آنان که...

پرتو مهر و جودشان خورشیدی فراراه زندگیمان بود
حضور گرم و مداومشان بلور ذهنی شفافان را جرأت تبلور داد
گل بنجدشان بهانه بهارمان و شادیشان انگیزه شکفتنمان شد
در محضره عاشقانه آفرینش همدستان پروردگارند.

به پدر بزرگوار و فداکارم

و

عمایه و مهربانم

به بهانه

چکیده

اخیراً چندین سیستم انتقال پروتون، شامل بنزن-۱،۲،۴،۵-تتراکربوکسیلیک اسید (H_4BTEC)، با مولکولهای دهنده‌ی نیتروژن، سنتز و با روش پراش پرتو X بررسی شده‌اند. شیمی کنوردیناسیونی کمپلکس‌های فلزات واسطه با پلی کربوکسیلات‌های آروماتیک، به سبب تنوع توانایی پل زدن پلی کربوکسیلاتها، جهت تشکیل قالبهای آلی-فلزی متخلخل، بسیار مورد توجه بوده است. پلی کربوکسیلات ها، به ویژه پایروملیتیک اسید به طور وسیع، در توسعه ی شبکه‌های سوپرا مولکولی ساخته شده با پیوندهای کنوردیناسیونی، پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش های π - π مورد استفاده قرار می‌گیرند. لیگاندها و کمپلکس های سنتز شده در این پژوهش، توسط روش های طیف سنجی و کریستالوگرافی پراش پرتو X تک بلور مورد بررسی قرار گرفتند.

کلید واژه‌ها: لیگاندهای انتقال پروتون اسید-باز، پایروملیتیک اسید، کمپلکسهای فلزات واسطه با لیگاندهای

اسید-باز



عنوان	صفحه
فهرست مطالب	i
فهرست جدول‌ها	vi
فهرست شکل‌ها	vii
چکیده فارسی	x

فهرست مطالب

فصل اول: مبانی و پیشینه پژوهش

عنوان	صفحه
مقدمه	۱
پلیمرهای کئوردیناسیونی	۱
بخش اول	۱
۱-برهمکنش‌های پلیمرهای کئوردیناسیونی	۳
۱-۱-استراتژی‌های سنتزی بلورها	۴
۲-بررسی اجمالی تنوع پلیمرهای کئوردیناسیونی	۵
۱-۲-بلوک‌های ساختاری	۵
۲-۲-ابعاد و واحدهای تکراری	۷
۳-۲-واحدهای تک بعدی	۸
۱-۳-۲-زنجیرهای خطی	۸
۲-۳-۲-زنجیرهای زیگ زاگ	۹
۳-۳-۲-زنجیرهای دو تایی	۹
۴-۳-۲-واحدهای نردبان مانند	۱۰
۵-۳-۲-واحدهای ماریچی	۱۰
۴-۲-واحدهای دو بعدی	۱۱
۱-۴-۲-شبکه‌های مربعی توری	۱۱
۲-۴-۲-واحدهای دو بعدی با گره‌های T شکل	۱۲
۵-۲-ساختارهای سه بعدی	۱۳
۱-۵-۲-شبکه‌ی الماسی	۱۳

۱۴.....	۲-۵-۲-شبکه‌ی هشت وجهی
۱۵.....	۳-کاربردهای پلیمرهای کئوردیناسیونی
۱۶.....	بخش دوم
۱۶.....	۲-ساختارهای سوپرا مولکولی
۲۱.....	بخش سوم
۲۱.....	۳-بررسی بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلیک (پایروملیتیک) اسید
۲۱.....	۳-۱-بنزن کربوکسیلیک اسیدها
۲۳.....	۳-۲-بررسی پیوند هیدروژنی در بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلیک اسید
۳۰.....	۳-۳-ویژگی‌های بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلیک اسید
۳۳.....	۳-۴-بررسی طیف مادون قرمز بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلیک اسید و برخی از نمک‌های آن
۳۴.....	۳-۵-کاربردهای بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلیک اسید و ترکیبات سنتز شده با این لیگاند
۳۴.....	۳-۵-۱-گزارشاتی از تهیه‌ی ترکیبات معدنی جدید با پایروملیتیک اسید به عنوان لیگاند
۴۵.....	۳-۵-۲-کاربردهایی برای پایروملیتیک اسید
۴۷.....	بخش چهارم
۴۷.....	۴-فلز جیوه
۴۷.....	بخش پنجم
۴۷.....	۵-فلز کادمیوم

فصل دوم: بخش تجربی

صفحه	عنوان
۴۹.....	۲-۱-مواد و دستگاه‌های مورد استفاده
۴۹.....	۲-۲-اهداف پژوهش حاضر
۵۰.....	۲-۳-سنتز لیگاند بیس [بیس (۲-آمونیاویل) آمین] بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلیک اسید شش آبه
۵۱.....	۲-۳-۱-سنتز کمپلکس فلز Cd(II) با لیگاند اسید-باز $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$ با نسبت (۱:۱) ...
۵۳.....	۲-۳-۲-سنتز کمپلکس فلز Hg(II) با لیگاند اسید-باز $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$ با نسبت (۱:۱) ...
۵۳.....	۲-۳-۳-سنتز کمپلکس فلز Zn(II) با لیگاند اسید-باز $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$ با نسبت (۱:۱) ...
۵۴.....	۲-۳-۴-سنتز کمپلکس فلز Cu(II) با لیگاند اسید-باز $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$ با نسبت (۱:۱) ...

۵۴	۲-۳-۵-تهیه‌ی میکس فلزات کادمیوم و روی با لیگاند اسید-باز [C ₄ H ₁₅ N ₃] ₂ [C ₁₀ H ₂ O ₈].6H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۵۵	۲-۳-۶-تهیه‌ی میکس فلزات کادمیوم و مس با لیگاند اسید-باز [C ₄ H ₁₅ N ₃] ₂ [C ₁₀ H ₂ O ₈].6H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۵۵	۲-۳-۷-تهیه‌ی میکس فلزات جیوه و روی با لیگاند اسید-باز [C ₄ H ₁₅ N ₃] ₂ [C ₁₀ H ₂ O ₈].6H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۵۵	۲-۳-۸-تهیه‌ی میکس فلزات جیوه و مس با لیگاند اسید-باز [C ₄ H ₁₅ N ₃] ₂ [C ₁₀ H ₂ O ₈].6H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۵۶	۲-۴-۱-سنتز لیگاند اسید-باز با (تری اتیلن تترا آمین) و (بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلیک اسید)
۵۶	۲-۴-۱-سنتز کمپلکس فلز Cd(II) با لیگاند اسید-باز [C ₆ H ₂₂ N ₄][C ₁₀ H ₂ O ₈].4H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۵۷	۲-۴-۲-سنتز کمپلکس فلز Hg(II) با لیگاند اسید-باز [C ₆ H ₂₂ N ₄][C ₁₀ H ₂ O ₈].4H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۵۷	۲-۴-۳-سنتز کمپلکس فلز Zn(II) با لیگاند اسید-باز [C ₆ H ₂₂ N ₄][C ₁₀ H ₂ O ₈].4H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۵۷	۲-۴-۴-سنتز کمپلکس فلز Cu(II) با لیگاند اسید-باز [C ₆ H ₂₂ N ₄][C ₁₀ H ₂ O ₈].4H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۵۸	۲-۴-۵-تهیه‌ی میکس فلزات کادمیوم و روی با لیگاند اسید-باز [C ₆ H ₂₂ N ₄][C ₁₀ H ₂ O ₈].4H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۵۸	۲-۴-۶-تهیه‌ی میکس فلزات کادمیوم و مس با لیگاند اسید-باز [C ₆ H ₂₂ N ₄][C ₁₀ H ₂ O ₈].4H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۵۸	۲-۴-۷-تهیه‌ی میکس فلزات جیوه و روی با لیگاند اسید-باز [C ₆ H ₂₂ N ₄][C ₁₀ H ₂ O ₈].4H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۵۸	۲-۴-۸-تهیه‌ی میکس فلزات جیوه و مس با لیگاند اسید-باز [C ₆ H ₂₂ N ₄][C ₁₀ H ₂ O ₈].4H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۵۹	۲-۴-۹-تهیه‌ی میکس فلزات کادمیوم و روی با لیگاند اسید-باز [C ₆ H ₂₂ N ₄][C ₁₀ H ₂ O ₈].4H ₂ O با نسبت (۱:۱)

فصل سوم: بحث و نتایج

صفحه

عنوان

۶۰	۳-۱-بررسی ساختار بلوری لیگاند بیس [بیس (۲-آمونیاوتیل) آمین] بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلیک اسید شش آبه
۶۱	۳-۱-۱-بررسی طیف مادون قرمز پایروملیتیک اسید

- ۶۲-۱-۳-۲- بررسی طیف مادون قرمز دی اتیلن تری آمین DETA ۶۲
- ۳-۱-۳- بررسی طیف مادون قرمز لیگاند انتقال پروتون اسید-باز بیس [بیس (۲-آمونیاوتیل) آمین] ۶۳
- بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلیک اسید شش آبه ۶۳
- ۳-۱-۴- بررسی ساختار بلوری لیگاند انتقال پروتون اسید-باز بیس [بیس (۲-آمونیاوتیل) آمین] ۶۴
- بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلیک اسید شش آبه ۶۴
- ۳-۲- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس Cd(II) با لیگاند اسید-باز $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$ ۶۶
- ۳-۳- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس Hg(II) با لیگاند اسید-باز $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$ ۶۹
- ۳-۴- بررسی ساختاری کمپلکس Zn(II) با لیگاند اسید-باز $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$ ۷۰
- ۳-۴-۱- بررسی ساختار تک بلور کمپلکس پلی [دی اتیلن آمین دی آمونیوم $(\kappa^4 O, O', O'', O''')$ روی (II)] دی هیدرات ۷۰
- ۳-۴-۲- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس Zn(II) با لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$ ۷۳
- ۳-۵- بررسی ساختاری کمپلکس Cu(II) با لیگاند اسید-باز $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$ ۷۴
- ۳-۵-۱- بررسی ساختار تک بلور کمپلکس پلی [دی اتیلن آمین دی آمونیوم $(\kappa^4 O, O', O'', O''')$ مس (II)] تری هیدرات ۷۴
- ۳-۵-۲- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس Cu(II) با لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$ ۷۷
- ۳-۶- بررسی ساختاری لیگاند اسید-باز با (تری اتیلن تترا آمین) و (بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلیک اسید) ۷۹
- ۳-۶-۱- بررسی طیف مادون قرمز تری اتیلن تترا آمین یا TETA ۸۰
- ۳-۶-۲- بررسی طیف مادون قرمز لیگاند اسید-باز تری اتیلن آمین دی آمونیوم ۸۱
- بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلاتو) چهار آبه یا $[C_6H_{22}N_4][C_{10}H_2O_8].4H_2O$ ۸۱
- ۳-۶-۳- بررسی ساختار بلوری لیگاند اسید-باز تری اتیلن آمین دی آمونیوم (بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلاتو) چهار آبه یا $[C_6H_{22}N_4][C_{10}H_2O_8].4H_2O$ ۸۲
- ۳-۷- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس Cd(II) با لیگاند اسید-باز $[C_6H_{22}N_4][C_{10}H_2O_8].4H_2O$ ۸۵
- ۳-۸- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس Hg(II) با لیگاند اسید-باز $[C_6H_{22}N_4][C_{10}H_2O_8].4H_2O$ ۸۷
- ۳-۹- طیف‌های مادون قرمز ترکیبات میکس فلزات با لیگاندهای $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$ ۸۷
- و $[C_6H_{22}N_4][C_{10}H_2O_8].4H_2O$ ۸۸
- ۳-۹-۱- طیف مادون قرمز میکس فلزات کادمیوم و روی با لیگاند اسید-باز $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$ با نسبت (۱:۱) ۸۹

۲-۹-۳-طیف مادون قرمز میکس فلزات کادمیوم و مس با لیگاند اسید-باز	
۸۹.....	[C ₄ H ₁₅ N ₃] ₂ [C ₁₀ H ₂ O ₈].6H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۳-۹-۳-طیف مادون قرمز میکس فلزات جیوه و روی با لیگاند اسید-باز	
۹۰.....	[C ₄ H ₁₅ N ₃] ₂ [C ₁₀ H ₂ O ₈].6H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۴-۹-۳-طیف مادون قرمز میکس فلزات جیوه و مس با لیگاند اسید-باز	
۹۰.....	[C ₄ H ₁₅ N ₃] ₂ [C ₁₀ H ₂ O ₈].6H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۵-۹-۳-طیف مادون قرمز میکس فلزات کادمیوم و روی با لیگاند اسید-باز	
۹۱.....	[C ₆ H ₂₂ N ₄][C ₁₀ H ₂ O ₈].4H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۶-۹-۳-طیف مادون قرمز میکس فلزات کادمیوم و مس با لیگاند اسید-باز	
۹۱.....	[C ₆ H ₂₂ N ₄][C ₁₀ H ₂ O ₈].4H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۷-۹-۳-طیف مادون قرمز میکس فلزات جیوه و مس با لیگاند اسید-باز	
۹۲.....	[C ₆ H ₂₂ N ₄][C ₁₀ H ₂ O ₈].4H ₂ O با نسبت (۱:۱)
۹۳.....	نتیجه گیری
۹۳.....	محدودیت های پژوهش
۹۴.....	پیشنادهای پژوهش
۹۴.....	پیشنادهای نظری
۹۴.....	پیشنادهای کاربردی
۹۶.....	پیوست ها
۱۲۲.....	منابع
۱۲۷.....	چکیده انگلیسی

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱) حلالیت پایروملیتیک اسید در آب به عنوان تابعی از دما	۲۲
جدول (۱-۳) گزارش داده‌های کریستالوگرافی جمع آوری شده برای ترکیب	
$[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$	۶۶
جدول (۲-۳) پارامترهای جابه‌جایی و مختصات اتمی اتم هیدروژن در	
لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$	۹۶
جدول (۳-۳) پارامترهای جابه‌جایی و مختصات اتمی، اتم‌های کربن، نیتروژن و اکسیژن لیگاند	
$[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$	۹۸
جدول (۴-۳) داده‌های بلوری ترکیب $\{[C_4H_{15}N_3]_2[Zn(C_{10}H_2O_8)].2H_2O\}_n$	۷۳
جدول (۵-۳) جمع آوری داده‌های بلوری ترکیب $\{[C_4H_{15}N_3]_2[Zn(C_{10}H_2O_8)].2H_2O\}_n$	۹۹
جدول (۶-۳) داده‌های بلوری ترکیب $\{[C_4H_{15}N_3]_2[Zn(C_{10}H_2O_8)].2H_2O\}_n$	۹۹
جدول (۷-۳) مختصات قرارگیری اتم‌ها در ترکیب $\{[C_4H_{15}N_3]_2[Zn(C_{10}H_2O_8)].2H_2O\}_n$	۱۰۰
جدول (۸-۳) پارامترهای آنیزوتروپی اتم‌ها در ترکیب $\{[C_4H_{15}N_3]_2[Zn(C_{10}H_2O_8)].2H_2O\}_n$	۱۰۲
جدول (۹-۳) طول پیوند و زوایای پیوندی در ترکیب $\{[C_4H_{15}N_3]_2[Zn(C_{10}H_2O_8)].2H_2O\}_n$	۱۰۳
جدول (۱۰-۳) داده‌های بلوری ترکیب $[Cu(C_4H_{15}N_3)(C_{10}H_2O_8)(C_{10}H_6O_8)_{0.5}.3H_2O]_n$	۷۷
جدول (۱۱-۳) جمع آوری داده‌های بلوری برای	
ترکیب $[Cu(C_4H_{15}N_3)(C_{10}H_2O_8)(C_{10}H_6O_8)_{0.5}.3H_2O]_n$	۱۰۷
جدول (۱۲-۳) داده‌های بلوری ترکیب $[Cu(C_4H_{15}N_3)(C_{10}H_2O_8)(C_{10}H_6O_8)_{0.5}.3H_2O]_n$	۱۰۷
جدول (۱۳-۳) مختصات قرارگیری اتم‌ها در ترکیب	
$[Cu(C_4H_{15}N_3)(C_{10}H_2O_8)(C_{10}H_6O_8)_{0.5}.3H_2O]_n$	۱۰۸
جدول (۱۴-۳) پارامترهای آنیزوتروپی ترکیب	
$[Cu(C_4H_{15}N_3)(C_{10}H_2O_8)(C_{10}H_6O_8)_{0.5}.3H_2O]_n$	۱۱۰
جدول (۱۵-۳) زوایای پیوندی و طول پیوندها در ترکیب	
$[Cu(C_4H_{15}N_3)(C_{10}H_2O_8)(C_{10}H_6O_8)_{0.5}.3H_2O]_n$	۱۱۲
جدول (۱۶-۳) داده‌های بلور شناسی لیگاند $[C_6H_{22}N_4][C_{10}H_2O_8].4H_2O$	۸۴
جدول (۱۷-۳) داده‌های جمع آوری شده برای لیگاند $[C_6H_{22}N_4][C_{10}H_2O_8].4H_2O$	۱۱۶

- جدول (۳-۱۸) داده‌های بلوری لیگاند $[C_6H_{22}N_4][C_{10}H_2O_8].4H_2O$ ۱۱۷
- جدول (۳-۱۹) طرز قرارگیری اتم‌ها (مختصات اتمی) لیگاند $[C_6H_{22}N_4][C_{10}H_2O_8].4H_2O$ ۱۱۸
- جدول (۳-۲۰) پارامترهای جابه‌جایی (آنیزوتروپی) اتمی لیگاند $[C_6H_{22}N_4][C_{10}H_2O_8].4H_2O$ ۱۱۹
- جدول (۳-۲۱) پارامترهای ژئومتریکی یا زوایای پیوندی لیگاند $[C_6H_{22}N_4][C_{10}H_2O_8].4H_2O$ ۱۲۰

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) تشکیل پلیمرهای کئوردیناسیونی.....	۲
شکل (۲-۱) مولکول‌های آلی، اتصال دهنده‌ها در پلیمرهای کئوردیناسیونی.....	۶
شکل (۳-۱) ابعاد قالب‌های آلی-فلزی (M=یون فلزی، D=گروه دهنده لیگاند، S=فضای درونی لیگاند).....	۷
شکل (۴-۱) واحدهای تک بعدی پلیمرهای کئوردیناسیونی.....	۸
شکل (۵-۱) ساختار زنجیری $\{[Cu(\mu-C_{12}H_{30}N_6O_2)(NH_3)_2]\}_n$ (a and b) و	
..... (c and d) $\{[Cd(\mu-C_{12}H_{30}N_6O_2)(NH_3)_2]\}_n$	۹
شکل (۶-۱) ساختار نردبان مانند $\{[Cd(NO_3)_2(4,4'-dpa)_{1.5}]\}_n$	۱۰
شکل (۷-۱) زنجیر مارپیچی $\{[HgBr_2(2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole)]\}_n$	۱۰
شکل (۸-۱) واحدهای دو بعدی پلیمرهای کئوردیناسیونی.....	۱۱
شکل (۹-۱) نمونه‌ای از شبکه‌ی مربعی توری.....	۱۲
شکل (۱۰-۱) انواع واحدهای سه بعدی.....	۱۳
شکل (۱۱-۱) نمونه‌ی شبکه‌ی الماسی در ترکیب $\{[Cd(3,3'-azdb)_2](H_2NMe_2)(NH_4)]\}_n$	۱۴
شکل (۱۲-۱) شبکه‌ی هشت وجهی در ترکیب $\{[Zn_4O(L_5)_3]\}_n$	۱۴
شکل (۱۳-۱) نظم مواد مولکولی برگرفته از چهار فرایند تنظیم مواد مولکولی.....	۱۷
شکل (۱۴-۱) پیوند هیدروژنی درون مولکولی کوتاه در پلی کربوکسیلیک اسیدها.....	۲۴
شکل (۱۵-۱) تنوع btec، واحدهای آن در کئوردیناسیون، پیوند هیدروژنی و درجه‌ی دپروتونه شدن.....	۲۵
شکل (۱۶-۱) ساختارهای شبکه‌ای از پایروملیتیک اسید.....	۲۶
شکل (۱۷-۱) (a) واحدهای PMA حلقه- C_6 ، (b) اوورلپ کربوکسیلات‌های اورتو	
(c) اوورلپ ۳،۱-کربوکسیلات‌ها.....	۲۷
شکل (۱۸-۱) انواع حالات کئوردیناسیونی لیگاند پایروملیتات a-h.....	۲۸

شکل (۱-۱۹) انواع حالات کئوردیناسیونی لیگاند پایروملیتات i-p	۲۹
شکل (۱-۲۰) پایروملیتیک اسید	۳۱
شکل (۱-۲۱) حالت‌های کئوردیناسیونی $BTEC^{4-}$	۳۱
شکل (۱-۲۲) طیف مادون قرمز پایروملیتیک اسید و برخی از نمک‌های آن	۳۳
شکل (۱-۲۳) نمایی از انتقال پروتون (۱) تری میسیک اسید و (۲) پایروملیتیک اسید با سیتوزین	۳۷
شکل (۱-۲۴) آرایش دو بعدی H_4BTEC و فنازین با دو نوع حفره و پیوندهای هیدروژنی	۳۸
شکل (۱-۲۵) واکنش تهیه‌ی ترکیبات $[M(BTEC)(OH_2)_4] \cdot \{C_4H_{12}N_2\} \cdot 4H_2O$	۳۹
شکل (۱-۲۶) ساختار بلوری ترکیب $[Ni(BTEC)(OH_2)_4] \cdot \{C_4H_{12}N_2\} \cdot 4H_2O$	۴۰
شکل (۱-۲۷) ساختار بلوری کمپلکس نیکل $[Ni_2(Him)_{12}(bta) \cdot 8H_2O]$	۴۱
شکل (۱-۲۸) ساختار بلوری کمپلکس کادمیوم $[Cd_2(Him)_4(bta)]$	۴۲
شکل (۱-۲۹) ترکیب $[emim]_2[Cd_2(btec)Br_2]$	۴۳
شکل (۱-۳۰) انواع حالت‌های کئوردیناسیون مختلف اسید با فلزات واسطه و حالت‌های کئوردیناسیونی	
اسید با Co^{II}	۴۳
شکل (۱-۳۱) محیط کئوردیناسیونی اتم مرکزی uCH_2Pm در uC^{2+}	۴۴
شکل (۱-۳۲) محیط کئوردیناسیونی اتم مرکزی uC_2Pm در uC^{2+}	۴۴
شکل (۳-۱) پایروملیتیک اسید $C_{10}H_6O_8$	۶۱
شکل (۳-۲) طیف مادون قرمز پایروملیتیک اسید	۶۱
شکل (۳-۳) دی اتیلن تری آمین	۶۲
شکل (۳-۴) طیف مادون قرمز DETA	۶۳
شکل (۳-۵) طیف مادون قرمز لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8] \cdot 6H_2O$	۶۴
شکل (۳-۶) ساختار بلوری لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8] \cdot 6H_2O$	۶۵
شکل (۳-۷) ساختار فشرده‌ی لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8] \cdot 6H_2O$	۶۶
شکل (۳-۸) طیف مادون قرمز کمپلکس $Cd(II)$ با لیگاند اسید-باز $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8] \cdot 6H_2O$	۶۸
شکل (۳-۹) حالت‌های کئوردیناسیونی $BTEC^{4-}$	۶۸
شکل (۳-۱۰) طیف مادون قرمز کمپلکس $Hg(II)$ با لیگاند اسید-باز $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8] \cdot 6H_2O$	۷۰
شکل (۳-۱۱) ساختار بلوری ترکیب $\{[C_4H_{15}N_3]_2[Zn(C_{10}H_2O_8)] \cdot 2H_2O\}_n$	۷۲
شکل (۳-۱۲) ساختار فشرده‌ی ترکیب $\{[C_4H_{15}N_3]_2[Zn(C_{10}H_2O_8)] \cdot 2H_2O\}_n$	۷۲
شکل (۳-۱۳) طیف مادون قرمز کمپلکس $Zn(II)$ با لیگاند اسید-باز $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8] \cdot 6H_2O$	۷۴

- شکل (۳-۱۴) ساختار بلوری ترکیب $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)_{0.5}.3\text{H}_2\text{O}]_n$ ۷۵
- شکل (۳-۱۵) ساختار فشرده‌ی ترکیب $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)_{0.5}.3\text{H}_2\text{O}]_n$ ۷۶
- شکل (۳-۱۶) ساختار فشرده از دید تقارن برای ترکیب
 $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)_{0.5}.3\text{H}_2\text{O}]_n$ ۷۶
- شکل (۳-۱۷) طیف مادون قرمز کمپلکس $\text{Cu}(\text{II})$ با لیگاند اسید-باز
 $[\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3]_2[\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8].6\text{H}_2\text{O}$ ۷۸
- شکل (۳-۱۸) حالت کئوردیناسیونی اتم مس به لیگاند $[\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3]_2[\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8].6\text{H}_2\text{O}$ ۷۸
- شکل (۳-۱۹) تری اتیلن تترا آمین ۸۰
- شکل (۳-۲۰) طیف مادون قرمز TETA ۸۰
- شکل (۳-۲۱) طیف مادون قرمز لیگاند $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8].4\text{H}_2\text{O}$ ۸۲
- شکل (۳-۲۲) ساختار بلوری لیگاند $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8].4\text{H}_2\text{O}$ ۸۳
- شکل (۳-۲۳) ساختار فشرده‌ی لیگاند $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8].4\text{H}_2\text{O}$ ۸۳
- شکل (۳-۲۴) ساختار بلوری سلول واحد لیگاند $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8].4\text{H}_2\text{O}$ ۸۴
- شکل (۳-۲۵) طیف مادون قرمز کمپلکس $\text{Cd}(\text{II})$ با لیگاند اسید-باز $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8].4\text{H}_2\text{O}$ ۸۶
- شکل (۳-۲۶) طیف مادون قرمز کمپلکس $\text{Hg}(\text{II})$ با لیگاند اسید-باز $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8].4\text{H}_2\text{O}$ ۸۸

فصل اول

مبانی و پیشینه پژوهش

مقدمه

پلیمرهای کئوردیناسیونی

واژه‌ی پلیمر کئوردیناسیونی برای اولین بار توسط جی. سی. بایلار¹ در سال ۱۹۶۷ به کار برده شد. زمانی که او پلیمرهای آلی را با ترکیبات معدنی که به عنوان گونه‌های پلیمری در نظر گرفته می‌شوند مقایسه می‌کرد، قوانینی را ارائه داد.

پلیمرها مولکول‌هایی با وزن مولکولی بالا هستند و از تکرار واحدهای مونومری که با پیوندهای کئوردیناسیونی به هم متصل شده‌اند، به دست می‌آیند. این مولکول‌ها از اتصال یونهای فلزی و لیگاند‌های آلی (به عنوان واحدهای اصلی) از طریق پیوندهای کئوردیناسیونی و دیگر پیوندهای شیمیایی ضعیف ساخته می‌شوند. همچنین، این ترکیبات به عنوان ساختارهای منظم، شبکه‌های کئوردیناسیونی آلی-فلزی یا قالب‌های آلی-فلزی (MOF)² نامیده می‌شوند [۱].

پلیمرهای کئوردیناسیونی بی‌نهایت مجموعه‌ی مرکب از یون‌های فلزی هستند که توسط لیگاندهای خاصی از طریق پل به هم وصل شده‌اند. به طور کلی فرایند تشکیل آن‌ها خود به خودی ادامه می‌یابد و در نهایت این فرایند، خود تجمعی نامیده می‌شود. لیگاندهای آلی به طور کلی در طراحی و ساخت قالب‌های جدید کئوردیناسیونی مهم هستند، زیرا تغییر در انعطاف، طول و تقارن لیگاندهای آلی می‌تواند منجر به تشکیل دسته‌ای از مواد با ساختارها و کاربردهای متفاوت شود. با توجه به نوع عنصر فلزی به کار رفته در ساختار پلیمر و ظرفیت آن، شکل‌های متنوعی از قبیل؛ خطی، مسطح مثلثی، چهار وجهی، مسطح مربعی، هرم مربعی، T شکل، دو هرمی مثلثی، هشت وجهی، منشور مثلثی، دو هرمی پنج

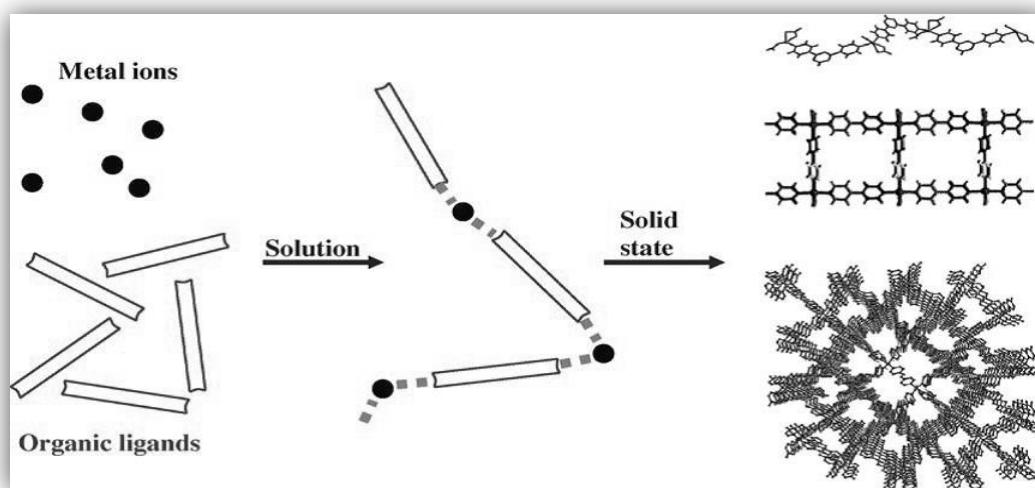
1. J.C. Bailar

2. Metal Organic Framework

فصل اول: مبانی و پیشینه پژوهش

ضلعی و شکل‌های انحرافی یافته‌ی آن ایجاد می‌شوند. پلیمرهای کئوردیناسیونی به عنوان رابطی بین شیمی سنتز و علم مواد، مورد مطالعه هستند. ساختار، خواص و واکنش پذیری خاص آن‌ها در ترکیبات تک هسته‌ای یافت نمی‌شود [۲]. در سال‌های اخیر، ساخت کمپلکس‌های پلیمری کئوردیناسیونی، با توجه به مکان‌شناسی مولکولی و کاربردی بودن این مواد به سرعت افزایش یافته است [۳]. برای یک شیمیدان، سنتز شبکه‌ی پلیمری کئوردیناسیونی به عنوان سنتزی آسان در نظر گرفته می‌شود. ساختار اولیه به مدل‌های ساختمانی (لیگاندهای آلی، مراکز فلزی، کانترآیون‌ها و مولکول‌های حلال) و مناسب بودنشان وابسته است. تجزیه‌ی هندسه‌ی مولکول نهایی با برهمکنش‌های مختلف و بهینه‌سازی فرایند رشد در مهندسی بلور تعریف می‌شوند. کنترل آرایش مدل‌ها با پیش‌گویی هندسه و ابعاد مولکول (پارامترهای سلولی) امکان پذیر می‌باشد. خودتجمعی بر اساس برهمکنش‌های تکمیلی و آشکار بین بلوک‌های ساختاری، جهت تولید ساختار نهایی می‌باشد.

آرایش اجزای پلیمرهای کئوردیناسیونی در حالت جامد، اغلب از طریق برهمکنش‌های کئوردیناسیونی و نیروهای ضعیف‌تر مانند، پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های $\pi-\pi$ بین بلوک‌های ساختاری می‌باشد (شکل ۱-۱). این آرایش در حالت محلول که دارای تعدادی مولکول‌های کوچک است، از طریق برهمکنش‌های واندروالسی می‌باشد. پس در سایه‌ی فرایندهای خودتجمعی، پلیمرهای کئوردیناسیونی بر پایه‌ی برهمکنش‌های برابر رشد می‌کنند [۱].



شکل (۱-۱) تشکیل پلیمرهای کئوردیناسیونی

فصل اول: مبانی و پیشینه پژوهش

در پلیمرهای کئوردیناسیونی، یون‌های فلزی عمدتاً گره نامیده می‌شوند، در حالی که لیگاندها به عنوان اتصال دهنده می‌باشند. محصول نهایی به طور معمول نامحلول است، یا اینکه حلالیت کمی دارد. ساختار پلیمرهای کئوردیناسیونی که دارای قطعات الیگومری (چندپار) می‌باشد، توسط روش کریستالوگرافی X-ray شناسایی می‌شود.

ترکیب یون‌های فلزی در شبکه‌های سوپرا مولکولی سبب کنترل موقعیت اتم فلزی در ساختار نهایی می‌شود و به آن ویژگی‌هایی اضافه می‌نماید که تنها بر پایه یون فلزی نیستند، بلکه به فعل و انفعالات بین شرکت کننده‌های در پیوند وابسته‌اند. تنوع گره‌ها و اتصال دهنده‌ها امکاناتی برای ساخت گونه‌های جدید با ساختارهای هندسی جالب به شیمیدان‌ها می‌دهد [۱].

بخش اول

۱- برهمکنش‌های پلیمرهای کئوردیناسیونی

اساساً فرایند ساخت پلیمر کئوردیناسیونی توسط پیوندهای کئوردیناسیونی رهبری می‌شود. این پیوندها یک جفت الکترون تنهای لیگاند (باز لوئیس) را به کاتیون فلزی (اسید لوئیس) اهدا می‌کنند و جذب الکتروستاتیکی بین یون فلزی که به طور مثبت باردار شده و اتم دهنده (لیگاند) که به طور منفی باردار یا قطبیده شده به وجود می‌آید. انرژی چنین برهمکنش‌هایی در حدود 50 kJ mol^{-1} ارزیابی می‌شود. برهمکنش‌های ضعیف‌تر نیز تشکیل این پلیمرها را تحت تاثیر قرار می‌دهند [۱].

پیوندهای هیدروژنی توسط استینر^۱ چنین معرفی شدند: برهمکنش $D-H \cdots A$ اگر (۱) تشکیل یک پیوند موضعی دهد و (۲) $D-H$ به عنوان دهنده پروتون به A عمل کند، یک پیوند هیدروژنی نامیده می‌شود. انواع قوی‌تر پیوندهای هیدروژنی (یافته شده در پلیمرهای کئوردیناسیونی) طبیعتی مشابه پیوند کووالانسی دارند. فاصله $H \cdots A$ باید به عنوان مثال؛ برای پیوند هیدروژنی قوی $O-H \cdots O/N$ (زاویه $D-H \cdots A$ در حدود $160^\circ - 140^\circ$ درجه) در حدود $1.5 - 2.2 \text{ \AA}$ باشد [۱]. برای نوع ضعیف این پیوند، $C-H \cdots O/N$ (زاویه $D-H \cdots A$ در حدود $180^\circ - 120^\circ$) در حدود $2 - 3 \text{ \AA}$ می‌باشد. انرژی چنین برهمکنش‌هایی برای پیوندهای هیدروژنی متوسط از ۱۵ تا 40 kJ mol^{-1} تغییر می‌کند.

1. Steiner

فصل اول: مبانی و پیشینه پژوهش

برهمکنش‌های $\pi-\pi$ عمدتاً در تشکیل پلیمرهای کئوردیناسیونی مهم می‌باشند. جانیاک¹ این نوع برهمکنش‌ها را در کمپلکس‌های فلزی همراه با لیگاندهای آروماتیک نیتروژن‌دار بررسی کرد. برهمکنش‌های آروماتیک-آروماتیک شامل هم‌ترازی رو در رو (همراه یا بدون خمیدگی) و جهت یابی لبه در رو (برهمکنش‌های $C-H... \pi$) هستند. این برهمکنش‌ها از جمع چندین سهم پیوندی (برهمکنش‌های الکتروستاتیک، واندروالس، انتقال بار و دفع) به دست می‌آیند و برای کم کردن برهمکنش‌های دفع و افزایش برهمکنش‌های جذب بین اجزا، حلقه‌ی آروماتیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. وقتی که کاتیون‌های فلز الکترون‌های π را از مولکول‌های آلی اشباع نشده می‌پذیرند، برهمکنش‌های آروماتیک-فلز تشکیل می‌شود [1].

۱-۱- استراتژی‌های سنتزی بلورها

چهار استراتژی مهم سنتزی برای پلیمرهای کئوردیناسیونی به دست آمده، شناخته شده است. به منظور دست‌یابی به تک بلورهای مناسب در اندازه‌گیری اشعه X بهبود روش‌های سنتزی مهم می‌باشد و این امر مستلزم استفاده از شرایط مناسب است.

- بلورها در محلول اشباع رشد می‌کنند. غلظت ایده آل از تبخیر آهسته‌ی محلول مادر به دست می‌آید.

- حلالیت با دما افزایش می‌یابد و بلورها طی مرحله‌ی خنک‌کنندگی می‌توانند ظاهر شوند که کنترل سرعت خنک

کردن و دمای نهایی اهمیت دارد.

- نفوذ حلال مایع از روش‌های دیگر می‌تواند باشد: لایه‌ها تشکیل می‌شوند، یک لایه شامل محصول در یک حلال

مناسب و لایه دیگر حلال جداشدنی است، که هر دو لایه با لایه‌ای از حلال جدا شده‌اند. حلال جدا شدنی به آرامی به

داخل لایه‌ی جداگانه نفوذ می‌کند و رشد بلور در سطح مشترک اتفاق می‌افتد.

- روش دیگر از انتشار ترکیبات در محلول، نفوذ آهسته‌ی واکنش‌گراست. این تکنیک مشابه مورد قبلی می‌باشد، تنها

تفاوت در این است که واکنش‌گرها به طور جداگانه در یک یا دو محلول حل می‌شوند. جداسازی بین دو محلول می‌تواند

1. Janiak

فصل اول: مبانی و پیشینه پژوهش

موانع فیزیکی یا یک لایه از محلول باشد. به جای حلال مایع، ژل نیز استفاده می‌شود که برای نفوذ، رسانای تبلور، در برخی موارد برای کم کردن سرعت انتشار و اجتناب از رسوب شدن مواد حجیم می‌باشد [۱].

روش هیدرو (سولو) ترمال در اصل برای سنتز زئولیت‌ها استفاده می‌شود، اما در تشکیل پلیمرهای کئوردیناسیونی نیز به کار می‌رود. محدوده‌ی درجه حرارت معمولاً ۱۲۰-۲۶۰ درجه‌ی سلسیوس در داخل فضای بسته، تحت فشار گاز (اتوکلاو) می‌باشد. تحت این شرایط، ویسکوزیته‌ی کاهش یافته‌ی آب فرایند انتشار را افزایش می‌دهد، در نتیجه، استخراج مواد جامد و رشد بلور از محلول بالا می‌رود. این تکنیک سنتز غیر تعادلی است که می‌تواند منجر به محصولات شبه پایدار شود [۱]. عوامل درگیر در واکنش‌های سولو ترمال، شامل: دمای واکنش، نسبت مولی مواد اولیه، سیستم حلال و مقدار Hp مخلوط واکنش بر روی محصول نهایی موثر می‌باشند [۴].

به تازگی سنتز هیدرو ترمال، به عنوان روش قدرتمندی جهت سنتز پلیمرهای کئوردیناسیونی آلی-فلزی شامل مخلوط لیگاندهای آلی به اثبات رسیده است. در این روش، درجه حرارت نسبتاً کم و فشار محیطی، خود به خود مشکلات حلالیت را برای لیگاندهای مختلف به حداقل می‌رسانند. لیگاندهای دهنده‌ی اکسیژن و دهنده‌ی نیتروژن ممکن است در طی فرایند تبلور، توسط مراکز فلزی برای ساختمان مولکولی مناسب، انتخاب شوند. مقدار pH برای تولید ساختارهای با ابعاد بالاتر بسیار مهم می‌باشد [۵ و ۶].

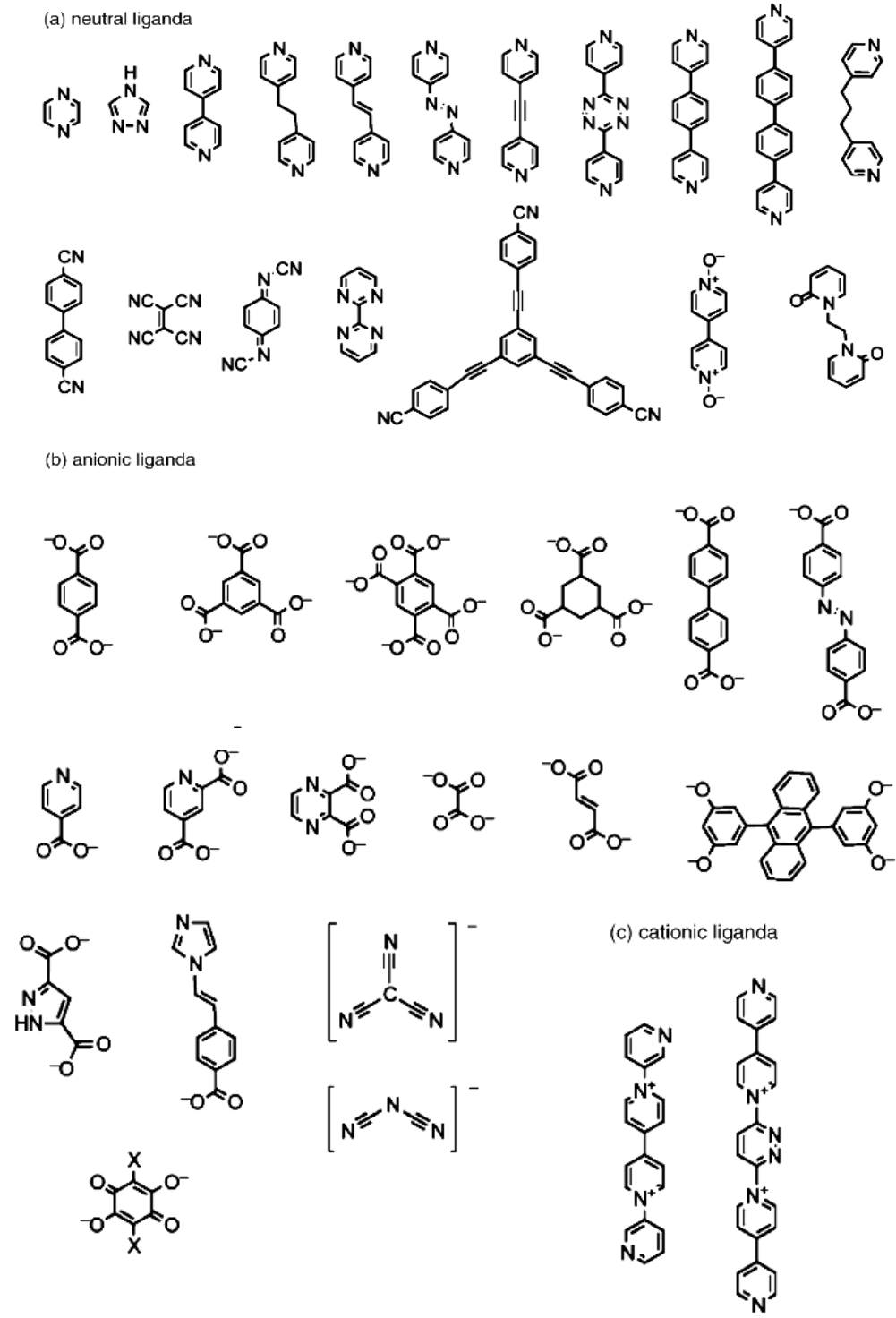
روش‌های میکروویو و اولتراسوند تاکنون برای سنتز پلیمرهای کئوردیناسیونی کمتر استفاده شده‌اند. این روش‌ها بر اساس بهبود انحلال پذیری، جهت واکنش بهتر یا تبلور گونه‌های درگیر و محصولات می‌باشد [۱].

۲- بررسی اجمالی نوع پلیمرهای کئوردیناسیونی

۲-۱- بلوک‌های ساختاری

انواع متفاوت از آجرهای ساختاری جهت ساخت بی‌نهایت قالب آلی-فلزی وجود دارد که بر خواص ترکیب نهایی موثرند. لیگاندهای آلی به عنوان گروه‌های پل زنده بین یون‌های فلزی عمل می‌کنند. نمونه‌ی این مولکول‌ها در شکل (۱-۱) آمده است. مولکول‌های لیگاند باید چند دندانه و حداقل دارای دو اتم دهنده (اغلب دهنده‌های گوگرد، اکسیژن یا نیتروژنی) باشند. همچنین، این مولکول‌ها می‌توانند کایرال، متقارن یا ... باشند [۱].

فصل اول: مبانی و پیشینه پژوهش



شکل (۲-۱) مولکول‌های آلی، اتصال دهنده‌ها در پلیمرهای کثوردیناسیونی