



دانشکده شیمی

**سنتز و شناسایی 1و4- بیسی (2- پیریدیل) -2و3- دی آزا - 1و3- بوتادین
(2-bpdb) و پلیمرهای کوئوردیناسیونی آن با برخی فلزات واسطه سری اول**

دانشجو:

وحیده کاظمی ابهریان

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

اساتید راهنما:

سرکار خانم دکتر تجردی

جناب آقای دکتر مرسلی

اسفند 86

تقدیم به

پدر بزرگوارم،

تکیه گاه زندگی ام

و

مادر مهربانم،

پشتیبان صمیمی ام

با تقدیر و تشکر از:

- استاد ارجمندم سرکار خانم دکتر آزاده تجردی که همواره به دیدارشان مسرور و به راهنمایی هایشان دلگرم بودم.

- استاد مهربان و بزرگوایم جناب آقای دکتر علی مرسلی که همواره مرا مورد لطف خود قرار دادند و راهنمایی های ایشان همواره راهگشای انجام مراحل مختلف این پروژه بوده است.

- اساتید گرانقدر جناب آقای دکتر کاشانی و جناب آقای دکتر محجوب که داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند.

- کلیه دوستان عزیزی که در دانشگاه علم و صنعت و دانشگاه تربیت مدرس به گونه ای مرا در این امر یاری نمودند.

و خانواده عزیز و مهربانم.

چکیده

در این پژوهش، ابتدا سه ترکیب 1 و 4-بیس (2-پیریدیل) 2 و 3-دی آزا-1 و 3-بوتادی ان (2-bpdb)، 1 و 4-بیس (3-پیریدیل) 2 و 3-دی آزا-1 و 3-بوتادی ان (3-bpdb) و 1 و 4-بیس (4-پیریدیل) 2 و 3-دی آزا-1 و 3-بوتادی ان (4-bpdb) از واکنش 2-پیریدین کربالدهید، 3-پیریدین کربالدهید و 4-پیریدین کربالدهید و هیدرازین در اتانول تهیه شدند، از این ترکیبات به عنوان لیگاند استفاده شد. سپس پلیمرهای کوئوردیناسیونی روی (II) و ترکیبات جدید با دو مرکز فلزی مختلف از منگنز، جیوه، روی و کادمیوم در متانول با دو ترکیب (2-bpdb) و (4-bpdb) سنتز و از طریق IR، ^1H ، ^{13}C -NMR و ICP شناسایی شدند. تک بلور ترکیب (1)، $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4$ در سیستم بلوری مونوکلینیک با گروه فضایی $P2_1/c$ و دو مولکول در سلول واحد متبلور می شود. پارامترهای شبکه عبارت است از:

$$a = 9/9975 (8) \text{ \AA}$$

$$b = 4/5794(4) \text{ \AA}$$

$$c = 11/5419 (9) \text{ \AA}$$

$$\beta = 90/3580(10)^\circ$$

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مطالعات نظری

1	1-1 مقدمه
5	2-1 ساختار و طبقه بندی پلیمرهای کوئوردیناسیونی
5	1-2-1 بلوک های ساختاری
7	2-2-1 ابعاد و موتیف ها
10	3-2-1 طبقه بندی پلیمرهای کوئوردیناسیونی
10	1-3-2-1 ساختار های OD (مجزا)
11	2-3-2-1 پلیمرهای کوئوردیناسیونی یک بعدی (1D)
13	3-3-2-1 پلیمرهای کوئوردیناسیونی دو بعدی (2D)
15	4-3-2-1 پلیمرهای کوئوردیناسیونی سه بعدی (3D)
17	3-1 انواع برهمکنشهای ابرمولکولی
21	4-1 روشهای سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی
25	5-1 خواص و کاربردهای پلیمرهای کوئوردیناسیونی
25	1-5-1 تخلخل
29	2-5-1 خواص مغناطیسی
30	3-5-1 خواص نوری غیر خطی (NLO)

31 4-5-1 رسانایی
33 5-5-1 خواص رنگی
34 6-5-1 خواص اکسایشی و کاهش‌دهنده
35 7-5-1 خواص کاتالیستی
36 8-5-1 لومینسانس

فصل دوم : بخش تجربی

38 1-2 مقدمه
38 2-2 مواد و دستگاهها
40 3-2 ترکیبات تهیه شده در این پژوهش
40 1-3-2 تهیه ترکیب 1 و 4-بیس (2-پیریدیل) و 2 و 3-دی آزا-1 و 3-بوتادی ان (1)
46 1-3-2 تهیه ترکیب 1 و 4-بیس (3-پیریدیل) و 2 و 3-دی آزا-1 و 3-بوتادی ان (2)
51 3-3-2 تهیه ترکیب 1 و 4-بیس (4-پیریدیل) و 2 و 3-دی آزا-1 و 3-بوتادی ان (3)
56 4-3-2 تهیه ترکیب $[Zn(2-bpdb)(ClO_4)_2]_n$ (4)
61 5-3-2 تهیه ترکیب $[MnHg(2-bpdb)_2(SCN)_4]_n$ (5)
63 6-3-2 تهیه کمپلکس $[Cd_2Hg(2-bpdb)_2(SCN)_4]_n$ (6)
68 7-3-2 تهیه کمپلکس $[Zn_2Hg(4-bpdb)_2(SCN)_4]_n$ (7)

فصل سوم : بلورشناسی

73 1-3 مقدمه
73 2-3 دستگاه پراش سنج چهار محوره
74 3-3 نرم افزار محاسباتی

74 4-3 مراحل تعیین ساختار
74 1-4-3 انتخاب بلور
75 2-4-3 اندازه گیری
75 3-4-3 محاسبات رایانه ای تعیین ساختار
75 - تعیین گروه فضایی
76 - شروع محاسبات عملی
76 - مشکل فازی و روشهای حل آن
77 - محاسبه دقیق ساختار بلوری
78 - مختصات اتمها
79 - ضرایب دمایی
79 - رسم ساختار نهایی
79 5-3 ساختار ترکیب 1 و 4- بیس (2- پیریدیل)-2 و 3- دی آزا-1 و 3- بوتادی ان (1)

فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری

86 1-4 مقدمه
86 2-4 بررسی طیف های IR
88 3-4 مطالعه و بررسی طیف های $^1\text{HNMR}$ (رزونانس مغناطیسی هسته)
89 4-4 بررسی طیف های $^{13}\text{CNMR}$
90 5-4 بلورشناسی ترکیب (2)
92 5-4 بلورشناسی ترکیب (1)
93 پیشنهاد برای کارهای آینده
94 مراجع

فهرست جداول

صفحه	عنوان
39	جدول 1-2 مواد مورد استفاده در انجام پژوهش
39	جدول 2-2 دستگاههای مورد استفاده در انجام پژوهش
41	جدول 3-2 داده های تجزیه عنصری ترکیب (1)
81	جدول 1-3 داده های بلوری ترکیب (1)
82	جدول 2-3 فواصل و زوایای پیوندی ترکیب (2) بر حسب انگستروم
83	جدول 3-3 فواصل و زوایای پیوندی ترکیب (1) بر حسب انگستروم
84	جدول 3-3 اتمهای کوئوردینه شده و پارامترهای جانشینی ایزوتوپی معادل ترکیب (1) (\AA^2)
84	جدول 4-3 پارامترهای جانشینی اتمی (\AA^2)
87	جدول 1-4 فرکانس های ارتعاشی حاصل از طیف زیر قرمز ترکیبهای تهیه شده بر حسب cm^{-1}
88	جدول 2-4 داده های حاصل از طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیبهای تهیه شده بر حسب ppm
89	جدول 4-4 داده های حاصل از طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیبهای تهیه شده بر حسب ppm

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
2	شکل 1-1 تعداد مقالات انتشار یافته درباره پلیمرهای کوئوردیناسیونی.....
4	شکل 2-1 تشکیل پلیمرهای کوئوردیناسیونی
7	شکل 3-1 ابعاد شبکه های آلی-فلزی
8	شکل 4-1 موتیف های یک بعدی
9	شکل 5-1 موتیف های دو بعدی
9	شکل 6-1 موتیف های سه بعدی
10	شکل 7-1 دو نمونه از سیستم های در هم رفته
11	شکل 8-1 مدل های سه بعدی جامدات افلاطونی و ارشمیدسی
12	شکل 9-1 ساختارهای احتمالی خود تجمعی سیس- هشت وجهی یا سیس – مربع مسطح در فلز و لیگاند " فضاپرکن خطی
13	شکل 10-1 برخی از ساختارهای شبکه ای 2D
14	شکل 11-1 ساختار صفحه مربعی $[\text{Ni}(\text{bipy} - \text{eta})_2(\text{NO}_3)_2]_2\text{ph}(\text{OMe})_2$
15	شکل 12-1 ساختارهای احتمالی از گره های T-شکل
16	شکل 13-1 الف) $[\text{Ag}(\text{pyrazin})_3](\text{SbF}_6)$ (ب) $[\text{Zn}(4,4' - \text{bipyridine})_2(\text{SbF}_6)](\text{DMF})_x$
17	شکل 14-1 الف) $[\text{Co}(\text{bipy})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]_n$ تک لایه با حفرات بزرگ و جهت گیری نسبی گره های T- شکل مجاور، (ب) نمای ساختار سه بعدی
17	شکل 15-1 طرح شماتیک خود تجمعی پلیمرهای ابرمولکولی
18	شکل 16-1 طرح شماتیک برهمکنشهای ابرمولکولی
19	شکل 17-1 نمونه ای از پیوندهای هیدروژنی

- شکل 18-1 برخی از برهمکنش های لایه ای $p-p$ 21
- شکل 19-1 طرح شماتیک سنتز یک ماکروسیکل با تمپلت هالیدی 23
- شکل 20-1 طبقه بندی ساختارهای متخلخل براساس ابعاد فضایی 26
- شکل 21-1 طبقه بندی ترکیبات متخلخل به عنوان نوع اول، دوم و سوم 27
- شکل 22-1 طبقه بندی انواع ترکیبات متخلخل نوع سوم 28
- شکل 23-1 ساختار $\{(\text{Mn}([\text{Cu}(\text{pyridine-2,4-dicarboxylate}))_4(\text{H}_2\text{O}))\}_n$ 30
- شکل 24-1 سه شبکه مشابه درهم پیچیده از ساختار الماسی $\text{Zn}(\text{4-pyridinecarboxylate})_2$ 31
- شکل 25-1 ساختار بلوری $[\text{Cu}(\text{R}^1, \text{R}^2 - \text{DCNQI})_2]_n$ 32
- شکل 26-1 ساختار $\{[\text{Ni}_2(\text{pyrimidine} - 2 - \text{thiolate})]\}_n$ 33
- شکل 27-1 ساختار $[\{\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}.12\text{H}_2\text{O}]_n$ 34
- شکل 28-1 مکانیسم کاتالیستی $\{\text{In}_2(\text{OH})_3(\text{bdc})_{1.5}\}_n$ 35
- شکل 1-2 طیف IR ترکیب (1) به صورت قرص KBr 43
- شکل 2-2 طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب (1) در حلال CDCl_3 44
- شکل 3-2 طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب (1) در حلال CDCl_3 45
- شکل 4-2 طیف IR ترکیب (2) به صورت قرص KBr 48
- شکل 5-2 طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب (2) در حلال CDCl_3 49
- شکل 6-2 طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب (2) در حلال CDCl_3 50
- شکل 7-2 طیف IR ترکیب (3) به صورت قرص KBr 53
- شکل 8-2 طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب (3) در حلال CDCl_3 54
- شکل 9-2 طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب (3) در حلال CDCl_3 55
- شکل 10-2 طیف IR ترکیب (4) در قرص KBr 58
- شکل 11-2 طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب (4) در حلال DMSO-d_6 59

60 شکل 12-2 طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب (4) در حلال DMSO-d_6
62 شکل 13-2 طیف IR ترکیب (5) در قرص KBr
65 شکل 14-2 طیف IR ترکیب (6) در قرص KBr
66 شکل 15-2 طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب (6) در حلال DMSO-d_6
67 شکل 16-2 طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب (6) در حلال DMSO-d_6
70 شکل 17-2 طیف IR ترکیب (7) در قرص KBr
71 شکل 18-2 طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب (7) در حلال DMSO-d_6
72 شکل 19-2 طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب (7) در حلال DMSO-d_6
73 شکل 1-3 نمای کلی چهار محور دستگاه پراش سنج چهار محوره
82 شکل 2-3 تصویر اورتپ ترکیب (2)
85 شکل 3-3 تصویر اورتپ ترکیب (1)
85 شکل 3-3 تصویری از سلول واحد ترکیب (1)

فصل اول

مطالعات نظری

1-1 مقدمه

واژه " پلیمر کوئوردیناسیونی " اولین بار توسط جی. سی. بایلار¹ در سال 1967، زمانیکه وی پلیمرهای آلی را با ترکیبات معدنی مقایسه می کرد، استفاده شد. در طول 15 سال اخیر تعداد مقالات درباره پلیمرهای کوئوردیناسیونی از 100 مقاله در سال 1990 به بیش از 1000 مقاله تاکنون افزایش یافته است.

پلیمرهای کوئوردیناسیونی واقعاً چه هستند؟ چرا چنین گسترش عظیمی یافته اند [1]؟

شبکه های آلی - فلزی گروه ویژه ای از مواد پلیمری متخلخل اند که یونهای فلزی با لیگاندهای آلی به هم متصل شده اند. این ساختارهای جدید خصوصیات خاصی چون: حفرات بزرگ در ترکیبات بلوری، ظرفیت جذب بسیار بالا و رفتار جذبی پیچیده دارند که در ژئولیت های آلومینوسیلیکات وجود ندارد. از تحقیقات انجام شده در طی بیش از 50 سال گذشته بر روی مواد متخلخل پی به برخی کاربردهای بالقوه آنها برده اند.

شبهات میان شبکه های آلی - فلزی و ژئولیت ها باعث شد که از اوایل دهه 1990 تحقیق بر روی مواد با ساختار پلیمری و گاهی متخلخل بر اساس یونهای فلزی و لیگاندهای پلساز آلی افزایش یابد. بیشترین مقالات توسط رابسون²، مور³، یاقی⁴ و زاوورتکو⁵ در ساختار و خواص پلیمرهای کوئوردیناسیونی ارائه شده اند [2]. شکل (1-1) تعداد مقالاتی که بیش از چند سال اخیر درباره پلیمرهای کوئوردیناسیونی یا شبکه های آلی - فلزی منتشر شده اند را نشان می دهد [3].

توزیع مقالات زیاد در زمینه پلیمرهای کوئوردیناسیونی به علت چندین نکته است:

1- با جایگزینی یونهای فلزی در شبکه های ابرمولکولی اجازه کنترل موقعیت اتم فلز در محصول نهایی را می دهد و خواص مواد تنها به علت یونهای فلزی نیست بلکه اثر متقابل هر دو الگوی اتصال یافته است.

¹ J.C.Bailar

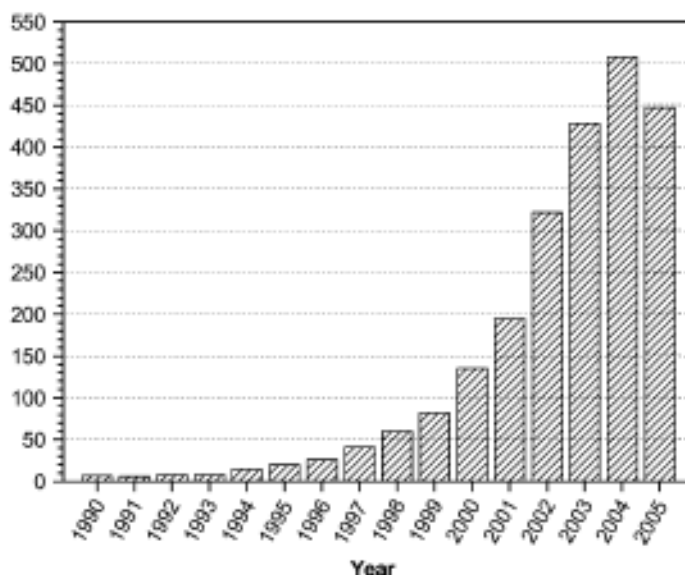
² Robson

³ Moor

⁴ Yaghi

⁵ Zaworotko

2- تنوع " گره‌ها و اتصال دهنده‌ها " به شمیمیدان‌ها احتمالات زیادی از گونه‌های جدید با طرح‌ها و توپولوژیهای زیبا را پیشنهاد می‌کند [1].



شکل 1-1 تعداد مقالات انتشار یافته درباره پلیمرهای کوئوردیناسیونی از سال 1990 تا سال 2005.

پلیمرها به عنوان مولکولهایی با وزن مولکولی بالا شامل تکرار واحدهای منومری متصل شده از طریق پیوندهای کووالانسی تعریف می‌شوند.

پلیمرهای کوئوردیناسیونی، شبکه‌های کوئوردیناسیونی آلی - فلزی یا شبکه‌های آلی - فلزی (*MOF*) نیز نامیده می‌شوند.

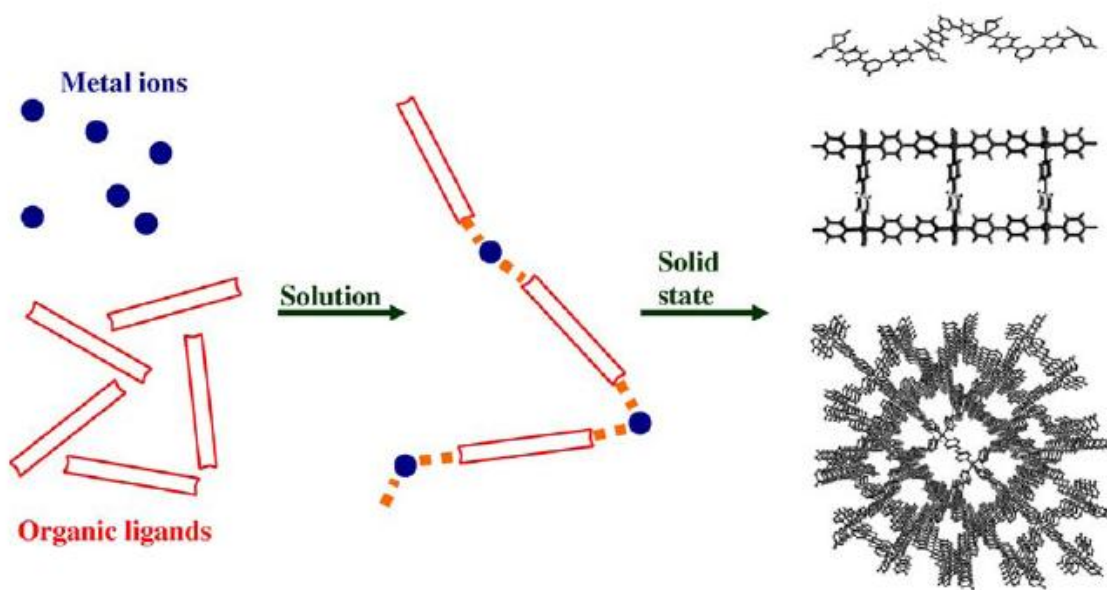
برای شمیمیدان‌ها سنتز شبکه‌های پلیمر کوئوردیناسیونی می‌تواند به عنوان " بازی‌های ساختاری " در نظر گرفته شود؛ ساختار نهایی به مدل‌های سازنده (لیگاندهای آلی، مراکز فلزی، یونهای مخالف و مولکولهای حلال) و به سازگاری آنها بستگی دارد. آنالیز ساختار هندسی نهایی، برهمکنشهای گوناگون و بهینه‌سازی مراحل رشد تحت عنوان مهندسی بلور شرح داده می‌شود [1].

هدف از مهندسی بلور کنترل شیوه تجمع مولکولها در حالت جامد است. چون خواص هر ماده بطور گسترده‌ای به ساختار آن بستگی دارد، کنترل روی ساختار این امکان را می‌دهد تا این خواص را کنترل کنیم. با انتخاب محتاطانه از لیگاندهای مناسب و هندسه فلزات کوئوردیناسیونی، کنترل توپولوژی و هندسه شبکه‌های نامحدود امکان پذیر می‌شود.

شرایط مناسب‌تر مانند انتخاب حلال یا یون مخالف هم می‌تواند برای اصلاح ساختارها به کار رود. چنین کنترلی اجازه طراحی سنجیده مواد با تعدادی از خواص مفید شامل خواص الکترونیکی، خواص مغناطیسی، میکروپروسیتته (شامل خواص وابسته به تبادل یون و کاتالیست‌های ناهمگن)، تأثیرات نوری غیر خطی و خواص لومنیسانس را می‌دهد [4].

ساختارهای مولکولی کوئوردیناسیونی شامل عملکرد یونهای فلزی (و کلاسترهای فلزی) به عنوان گره‌ها و لیگاندهای آلی به عنوان پلها می‌شود. این ترکیبات گستره وسیعی از شبکه‌های نامحدود صفر بعدی (0D)، یک بعدی (1D)، دو بعدی (2D) و سه بعدی (3D) با ساختارهای جالب و متفاوت ناشی از پیوند کوئوردیناسیونی، پیوند هیدروژنی، برهمکنشهای لایه‌ای $p-p$ آروماتیک و همچنین نیروهای واندروالسی را نشان می‌دهند. علاوه بر برهمکنشهای پیوند کوئوردیناسیونی، پیوند هیدروژنی به نسبت قوی ولایه‌ای $p-p$ ، مولکولهای حلال، یونهای مخالف و تمپلت‌ها (الگوها) هم تشکیل ساختار نهایی را تحت تأثیر قرار می‌دهند [5].

نوآرایی ترکیبات در پلیمرهای کوئوردیناسیونی اغلب فقط در حالت جامد رخ می‌دهد: بلوک‌های ساختاری از طریق برهمکنشهای کوئوردیناسیونی و نیروهای ضعیف‌تر مانند پیوندهای هیدروژنی، برهمکنشهای $p-p$ لایه‌ای و واندروالسی تعدادی واحدهای مولکولی کوچک در محلول می‌دهند و سپس طی فرآیند خودتجمعی رشد پلیمرهای کوئوردیناسیونی بر اساس برهمکنشهای مشابهی رخ می‌دهد [1].



شکل 1-2 تشکیل پلیمرهای کوئوردیناسیونی

طراحی مولکولهای کوئوردیناسیونی می‌تواند به طور مستقیم از طریق پیوندهای کوئوردیناسیونی با استفاده از یونهای فلزی موجود در هندسه‌های کوئوردیناسیونی گوناگون (به عنوان مثال، چهار وجهی، مربعی، دوهرمی مثلثی یا هشت وجهی) برای پیوستن به لیگاندهای چند عاملی (دو دندان‌ای خطی یا زاویه دار، سه دندان‌ای مسطح یا منشوری، چهار دندان‌ای مسطح یا چهار وجهی) درون شبکه‌های چند بعدی ایجاد شود. پلیمرهای کوئوردیناسیونی در مقایسه با ترکیبات معدنی دارای بلوک‌های ساختاری با فرآیندپذیری، انعطاف پذیری، تنوع ساختاری و کنترل هندسی (اندازه، شکل و تقارن) بیشتر هستند [5].

1-2 ساختار و طبقه بندی پلیمرهای کوئوردیناسیونی

1-2-1 بلوک‌های ساختاری

چهار نوع واحد ساختاری مختلف برای ساختن شبکه‌های آلی-فلزی نامحدود وجود دارد. لیگاندهای آلی به عنوان گروه‌های پلساز آلی بین یونهای فلزی عمل می‌کنند. برای گسترش نامحدود شبکه، مولکولهای لیگاند باید چند دندانه یا حداقل دو اتم دهنده ($-S_2-O_2-N$) داشته باشند. مولکولهای لیگاند می‌توانند به وسیله بارشان از یکدیگر متمایز شوند؛ اغلب لیگاندهای مورد استفاده بار خنثی یا آنیونی دارند. عامل دیگر تعیین کننده ساختار "اسکلت" لیگاندهای آلی است: شکل آنها (سخت یا نرم بودن)، طول آنها (فاصله بین گروه عاملی کوئوردیناسیونی) و عامل دار بودن آنها (بیشتر حضور هترواتم‌ها، حلقه‌های آروماتیک، زنجیرهای آلکیلی و ...) در نهایت مولکولهای لیگاند می‌توانند متقارن، کایرال یا غیرکایرال با تجمع گروه‌های عاملی مختلف روی مولکولی مشابه باشند [1].

یونهای فلزی در ساختار بسته به اندازه، سختی-نرمی، انرژی پایداری میدان-لیگاند و هندسه کوئوردیناسیونی (خطی، مسطح مثلثی، T -شکل، چهار وجهی، مسطح مربعی، منشور مربعی، هشت وجهی، منشور سه وجهی، دو منشور-پنج وجهی یا دو منشور-سه وجهی) درگیر می‌شوند.

انواع مختلف اتمهای فلزی مطالعه شده مانند یونهای فلزات واسطه و یونهای لانتانیدی. یونهای فلزات واسطه اغلب بطور وسیعی استفاده می‌شوند: انتخاب یک عنصر فلزی یا دیگری به معنی انتخاب هندسه کوئوردیناسیونی است. شکل گره مانند انتخاب پتانسیل خواص مورد نیاز مواد است.

یونهای $Cu(I)$ ، $Ag(I)$ آرایش الکترونی d^{10} دارند و از اینرو انعطاف پذیری بیشتری دارند: فضای کوئوردیناسیونی آنها می‌تواند بسته به شرایط سنتزی تغییر کند. بنابراین، $Ag(I)$ در تعداد زیادی از محیط‌های کوئوردیناسیونی شناسایی شده است: خطی، سه وجهی، چهار وجهی، مربع مسطح، منشور-مربعی و هشت وجهی؛ برای $Cu(I)$ معمولاً چهار وجهی یا سه وجهی است [1].

فلزات واسطه با آرایشهای الکترونی مختلف محیطهای کوئوردیناسیونی آنها تعریف می‌شوند:

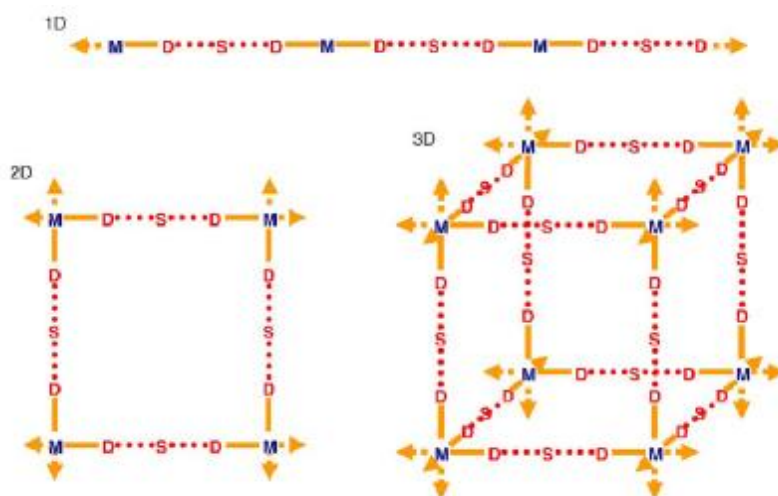
برای مثال Ni(II) ترجیحاً چهار کوئوردینه و عمدتاً مربع مسطح است، Cu(II) معمولاً هندسه کوئوردیناسیونی هشت وجهی با انحراف یان تدر دارد (و گاهی مربع مسطح یا منشور مربعی به خود می‌گیرد)، Co(II) هندسه هشت وجهی و Pt(II) هندسه مربع مسطح دارد، در واقع حالات زیادی امکان پذیر است.

یونهای لانتانیدی کمتر مورد استفاده واقع شده‌اند چون انعطاف پذیری بالای آنها در محیطهای کوئوردیناسیونی باعث سختی رفتارشان برای پیشگویی در حضور لیگاندهای دهنده ساده می‌شود. عدد کوئوردیناسیونی آنها از 7 تا 10 تغییر می‌کند. هرچند با این اتصالات برخی توپولوژیهای اصلی تشکیل می‌شود.

وقتی که از لیگاندهای خنثی استفاده می‌شود، یونهای مخالف هم در ساختار حاضر می‌شود که می‌توانند محیط یون فلزی (یونهای مخالف کوئوردینه شونده بیشتر یا کمتر) را تحت تأثیر قرار دهند، اما در ساختار کلی درگیر برهمکنشهای ضعیف می‌شود یا به عنوان مولکولهای مهمان در فضای خلل و فرج در حالت جامد عمل می‌کند. مولکولهای حلال می‌توانند با اشتراک در تبلور، تعداد برهمکنشهای ضعیف ممکن در حالت جامد نهایی را افزایش دهند و همچنین به عنوان مولکولهای مهمان در فضای خالی بین ساختار پلیمر عمل می‌کنند [1].

2-2-1 ابعاد و موتیف‌ها

سازماندهی بلوک‌های ساختاری با یکدیگر می‌تواند منتهی به شبکه‌های آلی - فلزی با ابعاد مختلف شود: ساختارهای یک، دو یا سه بعدی. شکل (1-3) از ساده‌ترین روش سازماندهی به منظور ساختن این سه نوع ساختار اصلی آورده شده است. لیگاندهای آلی خطی با دو سیستم دهنده (D) و فضاپرکن (S) به طور شماتیک در اینجا نشان داده شده‌اند و برهمکنشهای کوئوردیناسیونی در نظر گرفته شده‌اند [1].



شکل 1-3 ابعاد شبکه‌های آلی - فلزی (M، یونهای فلزی-D، گروههای دهنده لیگاند و S جداکننده درونی لیگاند)

غالباً بُعد به وسیله گره‌ها (مراکز فلزی) تعیین می‌شود: در موتیف‌های یک بعدی یون فلزی به دو مولکول لیگاند کوئوردینه می‌شود، یونهای فلزی و لیگاندهای آلی " بطور نامحدود " یک در میان در طول زنجیر قرار می‌گیرند. ترکیبات دو بعدی با سه یا چهار مولکول لیگاند کوئوردینه شده اطراف یون فلزی به دست می‌آید و موتیف اولیه در دو مسیر گسترش می‌یابد. ساختار سه بعدی با یون فلزی دارای عدد کوئوردیناسیونی بالاتر (گره‌های چهار وجهی یا هشت وجهی) ساخته می‌شود که در قسمت بعدی به شرح ابعاد پلیمرهای کوئوردیناسیونی خواهیم پرداخت. شکل‌های (1-4) ، (1-5) و (1-6) تعدادی از موتیف‌های شناخته شده مهم را به ترتیب نشان می‌دهند [1].

یکی دیگر از اشکال مهم در ارتباط با تجزیه ساختارهای پلیمرهای کوئوردیناسیونی درهم رفتگی است که موتیف‌های دو یا سه بعدی درهم آمیخته می‌شوند برخی نمونه‌ها در شکل (1-7) نشان داده شده‌اند.