

فهرست مطالب

شماره صفحه

عنوان

الف چکیده فارسی

فصل اول : مقدمه

۱ (۱) مقدمه

۱ (۱-۱) واکنش های انتقال پروتون

۲ (۲-۱) انتقال پروتون میان اکسیژن و نیتروژن در اسید ها و بازها

۲ (۳-۱) پایرومیلیتیک اسید

۵ (۱-۳-۱) خود تجمعی آبرمولکولی پایرومیلیتیک اسید با ترکیبات حلقوی نیتروژن دار

۶ (۲-۳-۱) کاربردهای پایرومیلیتیک اسید

۷ (۳-۳-۱) سیستمهای آبرمولکولی فلزهای واسطه با لیگاند پایرومیلیتیک اسید

۹ (۴-۳-۱) عوامل مؤثر در کوئوردیناسیون H_4BTEC با فلزات واسطه

۱۱ (۴-۱) دی اتیلن تری آمین

۱۳ (۵-۱) تری اتیلن تترا آمین

۱۴ (۶-۱) مس (II) کلرید

۱۷ (۷-۱) کروم (III) کلرید

۱۹ (۸-۱) کریستالوگرافی

۱۹ (۱-۸-۱) ساختار بلورها

- ۲۰ (۲-۸-۱) سلول واحد و پارامترهای شبکه.....
- ۲۰ (۳-۸-۱) قوانین اصلی بلورشناسی.....
- ۲۱ (۱-۳-۸-۱) اصل ثابت بودن زوایای دو سطحی
- ۲۱ (۲-۳-۸-۱) اصل تقارن.....
- ۲۱ (۴-۸-۱) سیستم های بلوری.....
- ۲۱ (۱-۴-۸-۱) سیستم کوبیک.....
- ۲۲ (۲-۴-۸-۱) سیستم تتراگونال.....
- ۲۲ (۳-۴-۲-۱) سیستم ارتورومبیک.....
- ۲۲ (۴-۴-۲-۱) سیستم هگزاگونال.....
- ۲۲ (۵-۴-۲-۱) سیستم تریگونال.....
- ۲۲ (۶-۴-۲-۱) سیستم مونوکلینیک.....
- ۲۲ (۷-۴-۲-۱) سیستم تری کلینیک.....
- ۲۵ (۵-۸-۱) گروه بندی کریستال ها.....
- ۲۵ (۱-۵-۸-۱) کریستال های کووالانسی.....
- ۲۵ (۲-۵-۸-۱) کریستال های فلزی.....
- ۲۵ (۳-۵-۸-۱) کریستال های یونی.....
- ۲۵ (۴-۵-۸-۱) کریستال های مولکولی.....
- ۲۶ (۶-۸-۱) روش های رشد دادن تک بلور مناسب.....

- ۲۶ عوامل موثر در رشد بلور..... (۱-۶-۸-۱)
- ۲۶ حلال..... (الف-۱-۶-۸-۱)
- ۲۶ هسته زایی..... (ب-۱-۶-۸-۱)
- ۲۷ مکانیک..... (ج-۱-۶-۸-۱)
- ۲۷ زمان..... (د-۱-۶-۸-۱)
- ۲۷ تکنیک ها..... (۲-۶-۸-۱)
- ۲۷ تبخیر آهسته..... (الف-۲-۶-۸-۱)
- ۲۸ خنک کردن به صورت آهسته..... (ب-۲-۶-۸-۱)
- ۲۸ تغییرات در تبخیر آهسته و خنک کردن به صورت آهسته..... (ج-۲-۶-۸-۱)
- ۲۸ نفوذ بخار..... (د-۲-۶-۸-۱)
- ۲۹ نفوذ حلال..... (ح-۲-۶-۸-۱)
- ۲۹ نفوذ واکنش دهنده ها..... (خ-۲-۶-۸-۱)
- ۲۹ تصعید..... (چ-۲-۶-۸-۱)
- ۳۰ همرفت..... (و-۲-۶-۸-۱)
- ۳۰ کو کریستاله کردن..... (ه-۲-۶-۸-۱)
- ۳۱ یون مخالف..... (ی-۲-۶-۸-۱)
- ۳۱ یونیزاسیون ترکیبات خنثی..... (ر-۲-۶-۸-۱)

فصل دوم : بخش تجربی

- ۳۲ (۱-۲) مواد مصرفی.....
- ۳۲ (۲-۲) حلال ها.....
- ۳۲ (۳-۲) دستگاه ها.....
- ۳۳ (۴-۲) سنتز مواد.....
- ۳۳ (۱-۴-۲) سنتز لیگاند بیس {دی اتیلن آمین دی آمونیوم} (بنزن-۵،۴،۲،۱-تترا کربوکسیلاتو) شش آب.....
- ۳۴ (۲-۴-۲) سنتز کمپلکس پلی {دی اتیلن آمین دی آمونیوم (بنزن-۵،۴،۲،۱-تترا کربوکسیلاتو) مس (III)}
(سمی بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلات) سه آب {.....
- ۳۵ (۳-۴-۲) سنتز کمپلکس پلی {دی اتیل آمین دی آمونیوم (بنزن-۵،۴،۲،۱-تترا کربوکسیلاتو) روی (II)}
دو آب {.....
- ۳۶ (۴-۴-۲) سنتز کمپلکس $[Cr_x[(BTEC)(DetaH_2)_2]]$
- ۳۶ (۱-۴-۴-۲) سنتز سولووترمال.....
- ۳۸ (۵-۴-۲) سنتز لیگاند تری اتیلن آمین دی آمونیوم (بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلاتو) چهار آب.....
- ۳۹ (۶-۴-۲) سنتز کمپلکس $[Cu_x[(BTEC)(TetaH_4)_y]]$
- ۴۰ (۷-۴-۲) سنتز کمپلکس $[Cr_x[(BTEC)(TetaH_4)_y]]$
- ۴۱ (۵-۲) محاسبات طیف ماورای بنفش-مرئی.....
- ۴۱ (۱-۵-۲) لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$
- ۴۲ (۲-۵-۲) کمپلکس $[Cu(C_4H_{15}N_3)(C_{10}H_2O_8)(C_{10}H_6O_8).3H_2O]_n$

۴۲ [C₆H₂₂N₄][C₁₀H₂O₈].4H₂O لیگاند (۳-۵-۲)

۴۳ محاسبات جذب اتمی (۶-۲)

۴۳ Cr(NO₃)₃.9H₂O و نمک [C₄H₁₅N₃]₂[C₁₀H₂O₈].6H₂O لیگاند (۱-۶-۲)

۴۳ CrCl₃.6H₂O و نمک [C₄H₁₅N₃]₂[C₁₀H₂O₈].6H₂O لیگاند (۲-۶-۲)

۴۴ CrCl₃.6H₂O و نمک [C₆H₂₂N₄][C₁₀H₂O₈].4H₂O لیگاند (۳-۶-۲)

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۴۶ (۱-۳) لیگاند بیس (دی اتیل آمین دی آمونیوم) (بنزن -۴،۲،۱-، ۵- تترا کربوکسیلات) شش آبه.....

۴۶ (۱-۱-۳) بررسی داده های کریستالوگرافی لیگاند [C₄H₁₅N₃]₂[C₁₀H₂O₈].6H₂O

۴۸ (۲-۱-۳) تفسیر داده های کریستالوگرافی لیگاند [C₄H₁₅N₃]₂[C₁₀H₂O₈].6H₂O

۴۹ (۳-۱-۳) بررسی داده های طیفی لیگاند [C₄H₁₅N₃]₂[C₁₀H₂O₈].6H₂O

۵۱ (۴-۱-۳) تفسیر داده های طیفی لیگاند [C₄H₁₅N₃]₂[C₁₀H₂O₈].6H₂O

۵۲ (۲-۳) کمپلکس پلی {بیس دی اتیل آمین دی آمونیوم بنزن-۴،۲،۱-، ۵- تترا کربوکسیلاتو مس (II)} سه آبه.....

(۱-۲-۳) بررسی داده های کریستالوگرافی

۵۲ کمپلکس [Cu(C₄H₁₅N₃)(C₁₀H₂O₈)(C₁₀H₆O₈)_{0.5}.3H₂O]_n

(۲-۲-۳) تفسیر داده های کریستالوگرافی

۵۴ کمپلکس [Cu(C₄H₁₅N₃)(C₁₀H₂O₈)(C₁₀H₆O₈)_{0.5}.3H₂O]_n

۳-۲-۳) بررسی داده های طیفی

۵۵ [Cu(C₄H₁₅N₃)(C₁₀H₂O₈)(C₁₀H₆O₈)_{0.5}.3H₂O]_n کمپلکس

۴-۲-۳) تفسیر داده های طیفی

۵۷ [Cu(C₄H₁₅N₃)(C₁₀H₂O₈)(C₁₀H₆O₈)_{0.5}.3H₂O]_n کمپلکس

۳-۳) کمپلکس پلی {دی اتیلن آمین دی آمونیوم (بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلاتو روی (II)) دوآبه}..... ۵۸

۱-۳-۳) بررسی داده های کریستالوگرافی

۵۸ [Zn(C₄H₁₅N₃)(C₁₀H₂O₈).2H₂O]_n کمپلکس

۲-۳-۳) تفسیر داده های کریستالوگرافی

۶۰ [Zn(C₄H₁₅N₃)(C₁₀H₂O₈).2H₂O]_n کمپلکس

۳-۳-۳) بررسی داده های طیفی

۶۱ [Zn(C₄H₁₅N₃)(C₁₀H₂O₈).2H₂O]_n کمپلکس

۶۲ [Cr_x[(BTEC)(DetaH₂)₂]_y] کمپلکس (۴-۳)

۶۲ [Cr_x[(BTEC)(DetaH₂)₂]_y] کمپلکس (۱-۴-۳) بررسی داده های طیفی

۶۳ [Cr_x[(BTEC)(DetaH₂)₂]_y] کمپلکس (۲-۴-۳) تفسیر داده های طیفی

۶۴ (۵-۳) لیگاند تری اتیلن آمین دی آمونیوم (بنزن-۱،۲،۴،۵-تترا کربوکسیلاتو) چهار آبه.....

۶۴ [C₆H₂₂N₄][C₁₀H₂O₈].4H₂O لیگاند کریستالوگرافی (۱-۵-۳) بررسی داده های کریستالوگرافی

۶۶ [C₆H₂₂N₄][C₁₀H₂O₈].4H₂O لیگاند کریستالوگرافی (۲-۵-۳) تفسیر داده های کریستالوگرافی

۳-۵-۳) بررسی داده های طیفی لیگاند $[C_6H_{22}N_4][C_{10}H_2O_8].4H_2O$ ۶۷

فصل چهارم: جداول و طیف ها

۴) جداول و طیف ها..... ۷۰

۴-۱) داده های کریستالوگرافی لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$ ۷۰

۴-۲) داده های کریستالوگرافی کمپلکس $[Cu(C_4H_{15}N_3)(C_{10}H_2O_8)(C_{10}H_6O_8)_{0.5}.3H_2O]_n$ ۷۹

۴-۳) داده های کریستالوگرافی کمپلکس $[Zn(C_4H_{15}N_3)(C_{10}H_2O_8).2H_2O]_n$ ۸۵

۴-۴) داده های کریستالوگرافی لیگاند $[C_6H_{22}N_4][C_{10}H_2O_8].4H_2O$ ۹۲

پیشنهادات برای انجام کارهای بعدی..... ۱۰۶

مراجع..... ۱۰۷

چکیده انگلیسی..... ۱۱۲

فهرست جداول

شماره	عنوان	صفحه
(۱-۱)	مشخصات دی اتیلن تری آمین.....	۱۲
(۲-۱)	مشخصات تری اتیلن تترا آمین.....	۱۴
(۳-۱)	مشخصات مس (II) کلرید.....	۱۶
(۴-۱)	مشخصات کروم (III) کلرید.....	۱۸
(۵-۱)	انواع سیستم های بلوری و شبکه های براوه.....	۲۳
(۶-۱)	پارامترهای شبکه در انواع سیستم های بلوری.....	۲۴
(۱-۳)	داده های کریستالوگرافی لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$	۴۷
(۲-۳)	داده های طیف FT-IR (cm^{-1} , KBr) لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$	۵۰
(۳-۳)	داده های طیف UV لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$	۵۰
(۴-۳)	آنالیز عنصری ترکیب $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$	۵۰
(۵-۳)	داده های کریستالوگرافی کمپلکس	
۵۳ $\left[Cu(C_4H_{15}N_3)(C_{10}H_2O_8)(C_{10}H_6O_8)_{0.5}.3H_2O \right]_n$	
(۶-۳)	داده های طیف UV کمپلکس	
۵۷ $\left[Cu(C_4H_{15}N_3)(C_{10}H_2O_8)(C_{10}H_6O_8)_{0.5}.3H_2O \right]_n$	

- ۵۹ $\left[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right]_n$ داده های کریستالوگرافی کمپلکس (۷-۳)
- ۶۳ داده های جذب اتمی فلز کروم در ترکیبات مختلف سنتز شده (۸-۳)
- ۶۵ $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ داده های کریستالوگرافی لیگاند (۹-۳)
- ۶۸ $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ داده های طیف ماورای بنفش-مرئی لیگاند (۱۰-۳)
- ۶۹ خواص فیزیکی برخی از کمپلکس های سنتز شده (۱۱-۳)
- $[\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3]_2[\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ مختصات اتمی لیگاند (۱-۴)
- $[\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3]_2[\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ مختصات اتمی و پارامترهای آنیزوتروپی لیگاند (۲-۴)
- ۷۴ $[\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3]_2[\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ زوایای پیوندی لیگاند (۳-۴)
- ۷۶ $[\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3]_2[\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ مشخصات پیوند های هیدروژنی ($^\circ\text{A}$) در لیگاند (۴-۴)
- ۷۷ $[\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3]_2[\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ طول پیوند ها ($^\circ\text{A}$) در لیگاند (۵-۴)
- مختصات قرارگیری اتم ها در ترکیب (۶-۴)
- ۷۹ $\left[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \right]_n$
- ۸۱ $\left[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \right]_n$ پارامترهای آنیزوتروپی ترکیب (۷-۴)
- ۸۲ $\left[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \right]_n$ طول پیوند ها ($^\circ\text{A}$) در (۸-۴)
- ۸۳ $\left[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \right]_n$ زوایای پیوندی ($^\circ$) ترکیب (۹-۴)

(۱۰-۴) مشخصات پیوند هیدروژنی ترکیب

۸۴ $\left[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \right]_n$

۸۵ $\left[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right]_n$ طرز قرارگیری اتم ها در ترکیب (۱۱-۴)

۸۷ $\left[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right]_n$ پارامترهای آنیزوتروپی ترکیب (۱۲-۴)

۸۹ $\left[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right]_n$ اندازه طول پیوند ها ($^\circ\text{A}$) در ترکیب (۱۳-۴)

۸۹ ... $\left[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right]_n$ مشخصات پیوند های هیدروژنی ($^\circ\text{A}$) ترکیب (۱۴-۴)

۹۰ $\left[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right]_n$ اندازه زاویه پیوند ها ($^\circ\text{A}$) در ترکیب (۱۵-۴)

۹۲ .. $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در لیگاند ($^\circ\text{A}^2$) اتم ها (۱۶-۴) پارامترهای قرارگیری ایزوتروپی اتم ها

۹۳ $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در لیگاند ($^\circ\text{A}^2$) اتم ها (۱۷-۴) پارامترهای قرارگیری اتم ها

۹۴ $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در لیگاند ($^\circ\text{A}$) طول پیوندها (۱۸-۴)

۹۴ $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در لیگاند ($^\circ$) زاویه بین اتم ها (۱۹-۴)

فهرست شکل ها

شماره	عنوان	صفحه
(۱-۱)	انواع ساختار های تجمعی H_4BTEC	۴
(۲-۱)	آرایش دو بعدی H_4BTEC و فنازین با دو نوع حفره و پیوند های هیدروژنی.....	۵
(۳-۱)	نمایی از انتقال پروتون (۱) تری میسیک اسید و (۲) پایرومیلیک اسید با باز سیتوزین.....	۶
(۴-۱)	انواع حالت های مختلف کوئوردیناسیون اسید H_4BTEC با فلزات واسطه.....	۸
(۵-۱)	حالت های کوئوردیناسیونی اسید H_4BTEC با Co^{II}	۸
(۶-۱)	محیط کوئوردیناسیونی اتم مرکزی Cu^{2+} در (۱) Cu_2Pm و (۲) CuH_2Pm	۹
(۷-۱)	نمایی از ساختار کمپلکس های (۱) Na , (۲) Zn و (۳) K با H_4BTEC	۹
(۸-۱)	ساختار کمپلکس Ni^{II} با H_4BTEC	۱۰
(۹-۱)	زنجیره ی یک بعدی کمپلکس های (۱) Cd و (۲) Cu با H_4BTEC و فنانتروپین.....	۱۰
(۱۰-۱)	ساختار ملکولی $[Cu_2(H_3tea)(\mu_4pma)]_n$	۱۱
(۱۱-۱)	زنجیره ی یک بعدی کمپلکس Cu با (H_4pma) و تری اتانولامین.....	۱۱
(۱۲-۱)	نمونه ای از یک سلول واحد.....	۲۰
(۱۳-۱)	اجزاء کریستال.....	۲۴
(۱-۳)	ساختار ملکولی لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$	۴۶
(۲-۳)	ساختار فشرده لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$	۴۶
(۳-۳)	تصویر XRD ترکیب کریستالی $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$	۴۸
(۴-۳)	طیف FT-IR (cm^{-1} , KBr) لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$	۴۹
(۵-۳)	مقایسه طیف FT-IR (cm^{-1} , KBr) لیگاند $[C_4H_{15}N_3]_2[C_{10}H_2O_8].6H_2O$	۴۹
(۶-۳)	با بنزن - ۵۰۴،۲۰۱ - تترا کربوکسیلیک اسید.....	۴۹
(۶-۳)	ساختار کریستالی کمپلکس $[Cu(C_4H_{15}N_3)(C_{10}H_2O_8)(C_{10}H_6O_8)_{0.5}.3H_2O]_n$	۵۲

- ۵۲ $\left[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \right]_n$ ساختار فشرده کمپلکس (۷-۳)
- (۸-۳) طیف FT-IR (cm^{-1} , KBr)
- ۵۵ $\left[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \right]_n$
- ۹-۳) مقایسه طیف FT-IR (cm^{-1} , KBr) با $\left[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \right]_n$
- ۵۵ $[\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3]_2[\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- ۵۶ $\left[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \right]_n$ طیف XRD کمپلکس (۱۰-۳)
- ۱۱-۳) طیف UV (۱) $\left[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \right]_n$ ($3/33 \times 10^{-5} \text{ M}$) ،
- (۲) $[\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3]_2[\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ($3/52 \times 10^{-5}$)
- ۵۶ $(11/72 \times 10^{-5}) \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (۳)
- ۵۸ $\left[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right]_n$ ساختار مولکولی (۱۲-۳)
- ۵۸ $\left[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right]_n$ ساختار فشرده کمپلکس (۱۳-۳)
- ۶۱ $\left[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right]_n$ طیف FT-IR (cm^{-1} , KBr) (۱۴-۳)
- ۶۱ $\left[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right]_n$ طیف XRD کمپلکس (۱۵-۳)
- ۶۲ $[\text{Cr}_x[(\text{BTEC})(\text{DetaH}_2)_2]_y]$ ترکیب (۱۶-۳) طیف FT-IR (cm^{-1} , KBr)
- ۱۷-۳) مقایسه طیف FT-IR ترکیب (۱) $[\text{Cr}_x[(\text{BTEC})(\text{DetaH}_2)_2]_y]$ با
- ۶۲ $(\text{BTEC})(\text{DetaH}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۲)
- ۶۴ $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ساختار کریستالی لیگاند (۱۸-۳)
- ۶۴ $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ساختار فشرده لیگاند (۱۹-۳)
- ۶۶ $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ طیف XRD کمپلکس (۲۰-۳)
- ۶۷ $[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ لیگاند (۲۱-۳) طیف FT-IR (cm^{-1} , KBr)
- ۶۷ (۲۲-۳) طیف FT-IR (cm^{-1} , KBr) ۳ و ۶-دی آزا-۱ و ۸-اکتان دی آمین گرفته شده از مقالات.....

- ٦٧ طيف FT-IR (cm⁻¹, KBr) بنزن- ٥،٤،٢،١. تترا كربوكسيليك اسيد (٢٣-٣)
- ٦٨ طيف الكتروني ليگاند [C₆H₂₂N₄][C₁₀H₂O₈].4H₂O (٢٤-٣) (٤/٩٨ × ١٠^{-٥} M)
- ٩٦ طيف FT-IR (cm⁻¹, KBr) بنزن- ٥،٤،٢،١. تترا كربوكسيليك اسيد (BTECH₄) (١-٤)
- ٩٧ [Cu_x[(BTEC)(TetaH₄)]_y] (cm⁻¹, KBr) FT-IR طيف (٢-٤)
- ٩٨ [Cu_x[(BTEC)(TetaH₄)]_y] (cm⁻¹, KBr) FT-IR طيف (٣-٤)
- ٩٩ [Cr_x[(BTEC)(TetaH₄)]_y] (cm⁻¹, KBr) FT-IR طيف (٤-٤)
- ١٠٠ [Cu_x[(BTEC)(DetaH₂)]_y] (cm⁻¹, KBr) FT-IR طيف (٥-٤)
- ١٠١ [Ag_x[(BTEC)(DetaH₂)]_y] (cm⁻¹, KBr) FT-IR طيف (٦-٤)
- ١٠٢ [Cr_x[(BTEC)(DetaH₂)]_y] (cm⁻¹, KBr) FT-IR طيف (٧-٤)
- ١٠٣ [Cr_x[(BTEC)(DetaH₂)]_y] (cm⁻¹, KBr) FT-IR طيف (٨-٤)
- ١٠٤ [Cr_x[(BTEC)(DetaH₂)]_y] (cm⁻¹, KBr) FT-IR طيف (٩-٤)
- ١٠٥ [Cr_x[(BTEC)(DetaH₂)]_y] (cm⁻¹, KBr) FT-IR طيف (١٠-٤)

فصل اول

(۱) مقدمه

در سالهای اخیر ترکیب‌های انتقال پروتون متعددی تهیه و شناسایی شده است. هم چنین واکنش این ترکیب‌ها با بسیاری از نمک‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفته و جنبه‌های ساختاری آنها مطالعه گردیده است. به طور معمول جزء آنیونی ترکیب انتقال پروتون از قابلیت خوبی جهت کوئوردیناسیون به فلز برخوردار است. بخش کاتیونی این ترکیب‌ها نیز در برخی موارد به صورت جفت یون در کنار کمپلکس و در برخی موارد به عنوان کوئوردینه شونده به فلز مطرح بوده است. لازم به ذکر است که در برخی واکنش‌ها بخش کاتیونی در ساختار کمپلکس شرکت نکرده است. در مجموعه کارهای تحقیقاتی که در طی سالهای گذشته انجام شده است، اسیدها و بازهای متعددی مورد استفاده قرار گرفته اند که می‌توان به پیریدین-۲،۶-دی‌کربوکسیلیک اسید، پیریدین-۲،۳-دی‌کربوکسیلیک اسید، پیریدین-۵،۲-دی‌کربوکسیلیک اسید و ۱،۱۰-فناترولین-۲،۹-دی‌کربوکسیلیک اسید و پیریدینیم-۴-کربامید بنزن-۱،۴-دی‌کربوکسیلات-۵،۲-دی‌کربوکسیلیک اسید دی‌هیدرات اشاره کرد [۲۰-۳۳]. در این اسیدها جزء کربوکسیلات به عنوان یک بخش آنیونی مستعد جهت کوئوردینه شدن به فلز است. جزء اسیدی، ترکیب انتقال پروتون بنزن-۱،۴،۲،۵-تتراکربوکسیلیک اسید است که با وجود چهار گروه کربوکسیلیک اسید برای کوئوردیناسیون به فلز مناسب می‌باشد.

(۱-۱) واکنش‌های انتقال پروتون

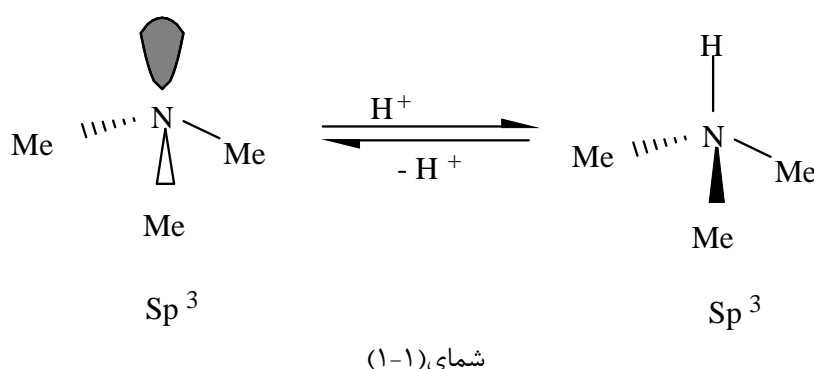
یک پروتون شعاع کوچک (10^{-13} °A) و چگالی بار بالایی دارد که آن را قادر می‌سازد هر ملکول یا یونی را که در مجاورت آن قرار می‌گیرد را پلاریزه سازد. پروتون آزاد در خلاء یا گاز رقیق وجود دارد. از این رو واکنش‌هایی که با پروتون‌ها در محلول‌ها سروکار دارند به عنوان "واکنش‌های انتقال پروتون"^۱ در نظر گرفته می‌شوند [۳۷].

پروتونه کردن یک ماده می‌تواند در خواص آن ماده یا به صورت جزئی در نوآرایی الکترونی و ساختاری آن نتایجی را در پی داشته باشد. میزان این تغییر در نوآرایی یا خصوصیات، می‌تواند همانند محیط خارجی بر روی ثابت سرعت انتقال پروتون در گونه‌ها تأثیر داشته باشد.

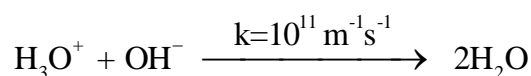
¹ Proton Transfer Reaction

۲-۱) انتقال پروتون میان اکسیژن و نیتروژن در اسیدها و بازها

پروتوناسیون اتم های اکسیژن و نیتروژن در واکنش های قابل توجه از لحاظ ترمودینامیکی به طور سریع صورت می گیرد. به عنوان مثال، در پروتوناسیون تری متیل آمین، میزان نوآرایی که در انتقال یک پروتون به جفت الکترون تنهای نیتروژن اتفاق می افتد، ناچیز است. از این رو هیچ تغییری در هیبریداسیون و به تبع آن هیچ تغییری در طول پیوند و زاویه پیوند مشاهده نمی شود (شمای ۱-۱).



ثابت سرعت برای هر واکنش قابل توجه از لحاظ ترمودینامیکی میان دو ملکول حل شده در محلول، با نیاز به انرژی فعال سازی یا هر عامل دیگری به جز انتشار، کم نمی شود و این ثابت حدود 10^{10} - $10^{11} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$ تخمین زده می شود [۳۸]. جابه جایی پروتون از H_3O^+ به OH^+ از طریق ملکول های حلال سریع تر از انتشار از H_3O^+ به OH^+ است، که به سرعت واکنش دو ملکولی را می سازد (واکنش ۱-۱).



واکنش (۱-۱)

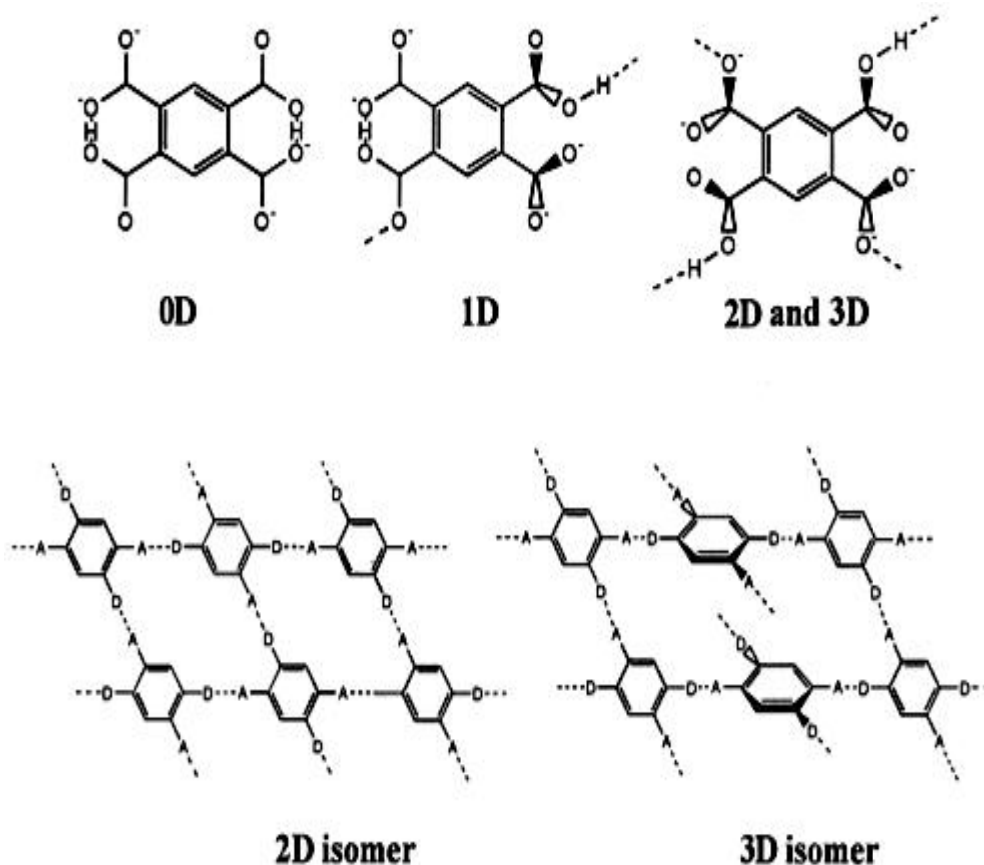
۳-۱) پایرومیلیتیک اسید^۲

در سالهای اخیر توجه زیادی به کمپلکس های حاصل از ۴،۱- بنزن دی کربوکسیلیک اسید و ۵،۳،۱- بنزن تری کربوکسیلیک اسید شده است [۹-۱۳]. این ترکیبات ساختارهای زنجیری پلیمری یک بعدی را با ترکیب

^۲ Pyromellitic Acid

مهمان، تشکیل می دهند. علی رغم شیمی کوئوردیناسیون غنی این دو اسید، در حضور لیگاند های کمکی (یا همان یون های همراه) و حلالهای کوئوردینه شونده، گزارش های کمی از واکنش آن ها با یون های فلزی ارائه شده است. در حالیکه به تازگی توجه زیادی به استفاده از ۴،۲،۱،۵- بنزن تترا کربوکسیلیک اسید^۳ H₄BTEC (پایرومیلتیک اسید نیز نامیده می شود) در تهیه ساختارهای آبرمولکولی و پلیمرهای آلی فلزی شده است. به علت وجود ممانعت های فضایی، چهار گروه کربوکسیل H₄BTEC به شکل های غیر مشابهی در کوئوردیناسیون با فلز دیده شده است. با وجود این، حتی حضور گروههای -COOH آزاد (به ویژه در حضور مولکول های آب کوئوردینه شده، حلال های دهنده و آمین های افزوده شده) نیز به تشکیل ساختارهای توسعه یافته ی جدیدی منجر خواهد شد. علاوه بر این، حضور تعداد زیادی از مولکول های آب کوئوردینه نشده در داخل شبکه بلوری باعث بوجود آمدن احتمالات جالبی برای تهیه جامدات متخلخل می شود. H₄BTEC شامل ستون مسطح و محکمی از C₁₀ است که ناشی از تشکیل پیوند بین حلقه بنزن و چهار گروه کربوکسیل آن است، در نتیجه جفت هیدروژن پیوند شده همسطح با ستون C₁₀ قرار می گیرد. این اسید با آزاد کردن پروتون های کربوکسیلات خود می تواند از حالت ۱- تا ۴- تغییر کند، در حالی که آنیون های ۲- و ۴- آن رایج ترند، آنیون ۱- آن بسیار کمیاب است و تنها در تترا بوتیل آمونیوم مشاهده شده است. هیچ مثالی تا به امروز از آنیون ۳- این اسید گزارش نشده است. همه ی مثال های آنیون های ۲- به استثنای نمک آمونیوم (به علت حضور پیوند های هیدروژنی بین مولکولی کاتیون- آنیون) و نمک نقره، مسطح هستند. H₄BTEC در ساختار بلوری آبدار شده، غیر مسطح است. همه ی مثال های شناخته شده از آنیون ۴- آن نیز غیر مسطح اند. پایرومیلتیک اسید با از دست دادن دو پروتون و از طریق پیوند هیدروژنی دو گروه کربوکسیلات به صورت ساختارهای بدون بُعد (شامل دو پیوند هیدروژنی درون مولکولی)، یک بُعدی (شامل یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی و یک پیوند بین مولکولی) و شبکه های دو بُعدی یا سه بُعدی (شامل دو پیوند هیدروژنی بین مولکولی) مشاهده شده است [۳].

³ 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic acid



شکل (۱-۱) انواع ساختارهای تجمعی H_4BTEC

از ویژگی‌های مهم H_4BTEC که آن را به عنوان انتخاب مناسبی برای تهیه ساختارهای پلیمری معرفی کرده اند می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- چهار گروه کربوکسیل که می‌توانند به طور کامل یا جزئی پروتون‌های خود را از دست بدهند و ساختارهایی با ابعاد بالاتر بسازند.

۱- نه تنها به عنوان پذیرنده ی پیوند هیدروژنی بلکه به عنوان دهنده ی پیوند هیدروژنی نیز عمل می‌کنند.

۲- برخی از گروه‌های کربوکسیل ممکن است به منظور کمپلکس شدن با یون‌های فلزی در صفحه ی حلقه فنیل قرار

نگیرند، بنابراین می‌توانند یون‌های فلزی را در جهت‌های مختلف به هم ارتباط دهند.

۱-۳-۱) خود تجمعی^۴ ابرمولکولی پایرومیلیتیک اسید با ترکیبات حلقوی نیتروژن دار

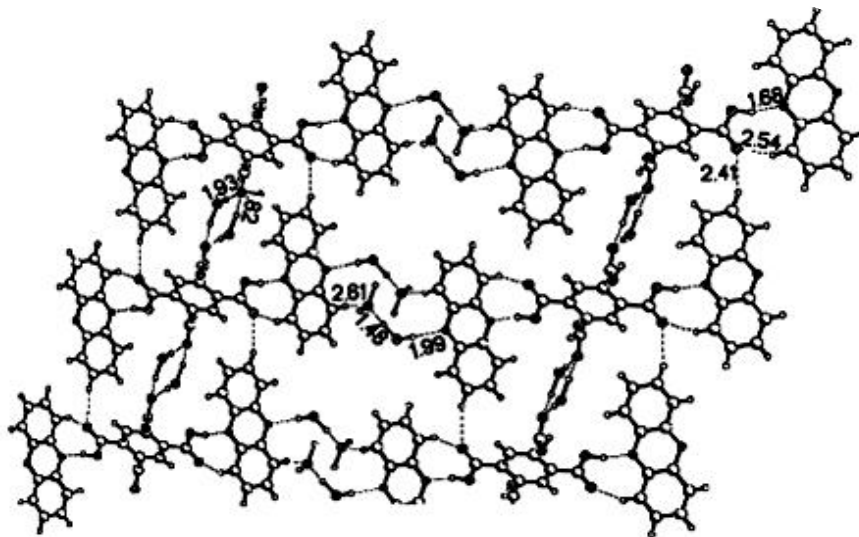
در سالهای اخیر خود تجمعی H_4BTEC با (۱) ۱۰،۱ فنانترولین، (۲) ۷،۱ فنانترولین، (۳) فنازین، (۴) N,N -دی متیل آمینو پیریدین، (۵) ۲،۱ بیس-۴ پیریدیل اتن و (۶) ۲،۱ بیس-۴ پیریدیل اتان گزارش شده است [۵]. همه ی این کمپلکس ها در سیستم تری کلینیک با گروه فضایی P متبلور شده اند.

به طور کلی خود تجمعی این ترکیبات به دو دسته تقسیم می شوند:

۱- سیستم های مهمان- میزبان (مولکولهای نیتروژن دار در کانال هایی که توسط اسید ایجاد شده است، قرار می گیرند).

۲- خود تجمعی با دامهای مولکولی نامتناهی.

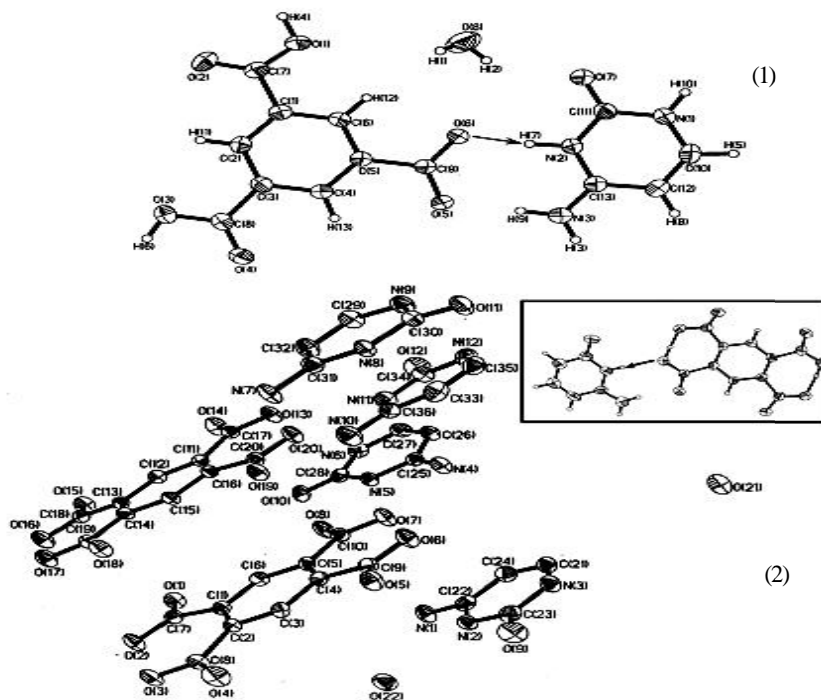
ساختارهای حاصل از خود تجمعی ترکیبات آلی در مقایسه با کمپلکس های H_4BTEC با نمکهای فلزی، بسیار محدودتر هستند. چهار استخلاف کربوکسیل در H_4BTEC به توسعه ی پیوندهای هیدروژنی در همه جهات کمک می کند تا بازده بهتری از خود تجمعی حاصل شود. نمونه ای از آرایش دو بعدی پایرومیلیتیک اسید با فنازین نشان داده شده است (شکل ۱-۲).



شکل (۱-۲) آرایش دو بعدی H_4BTEC و فنازین با دو نوع حفره و پیوند های هیدروژنی

⁴ Self-assembly

در جدیدترین گزارش از H_4BTEC نمونه ای از کمپلکس پایرومیتیک اسید و تری میسیک اسید به نسبت یک به یک با ترکیبات زیستی مانند سیتوزین ارائه شده است. هر دو کمپلکس مانند ساختارهای لایه ای دارای تعداد زیادی پیوند هیدروژنی میان زوج های انتقال پروتون هستند. کمپلکس تری میسیک اسید با سیتوزین در سیستم تری کلینیک با گروه فضایی P با $Z=2$ متبلور شده است و دارای ساختار بدون لایه بندی می باشد و کمپلکس پایرومیتیک اسید با سیتوزین در سیستم مونو کلینیک با گروه فضایی PC و $Z=2$ متبلور شده است و دارای ساختارهای لایه ای می باشد. نمونه ای از پدیده خود تجمعی در پایرومیتیک اسید و تری میسیک اسید داده شده است (شکل ۱-۳).



شکل (۱-۳) نمایی از انتقال پروتون (۱) تری میسیک اسید و (۲) پایرومیتیک اسید با باز سیتوزین

۱-۳-۲) کاربردهای پایرومیتیک اسید:

این اسید در ردیف مهمترین مواد در صنعت پلاستیک است. پلاستیک‌های تهیه شده از H_4BTEC به علت ویژگی های مکانیکی و حرارتی که دارند، در تکنولوژی هوا فضا بسیار مورد استفاده قرار می گیرند. از پایرومیتیک اسید برای جداسازی لانتانیدها از محلولهای حاوی Mg^{II} ، Co^{II} ، Mn^{II} و ... استفاده می‌شود، که نتیجه ای از طبیعت چند دندانه ای آن است. H_4BTEC همچنین به عنوان شوینده در کروماتوگرافی یونی به کار گرفته می‌شود. از کاربردهای دیگر آن می توان کاربردهای زیست شیمی معدنی برخی از کمپلکس های چند هسته ای با پل های

کربوکسیلات را نام برد که نقش مهمی را در مکان های فعال فلزی در بدن بازی می کنند H_4BTEC در پوشاندن سطوح چرم و فلز، به عنوان کاتالیست برای افزایش مقاومت گرمایی پلیمر ها و در صنایع رنگ و پاک کننده ها نیز به کار برده می شود [۶].

به تازگی پژوهشگران موفق به سنتز نانوذرات با چارچوب فلز-آلی^۵ (MOF) بر پایه ی هسته مس بر روی الیاف ابریشم، شده اند. نانو ساختارهای چارچوب فلز-آلی $Cu_3(BTEC)_2$ بر روی الیاف ابریشم از غوطه‌وری پی در پی در محلول‌های مس استات و لیگاند بنزن تری کربوکسیلیک اسید تحت امواج فراصوت تهیه شده است. این مواد قابلیت کاربرد در مصارف آنتی باکتریال، ضدقارچ و کپک‌ها، به عنوان کاتالیزور هتروژن در صنایع شیمیایی، وسایل بیمارستانی، ساخت انواع غشاها و... را دارند. مطالعات انجام شده نشان داده است که MOF ها به عنوان دسته جدیدی از مواد نانو متخلخل برای ذخیره و جداسازی گازها، غشاهای جداکننده و انواع فرآیندهای کاتالیستی مناسب هستند. این دسته از ترکیبات متخلخل توجه بسیار زیادی را در دهه اخیر به خود جلب نموده‌اند که این امر به دلیل ابعاد قابل تنظیم حفره‌های و مساحت سطح بالای آن‌ها، جذب انتخاب‌پذیر مولکول‌های کوچک و پاسخ‌های نوری یا مغناطیسی در حضور مولکول‌های مهمان است [۶۴].

۱-۳-۳) سیستمهای ابرمولکولی^۶ فلزهای واسطه با لیگاند پایرومیتیک اسید :

انتخاب لیگاندهای درست به عنوان واحدهای ساختمانی، بدون شک نکته اصلی در بناکردن ساختارهای شبکه ای است [۱۰]. هم چنین پارامترهای دیگر مانند یون فلزی، آنیون همراه^۷، حلال، نسبت فلز/ لیگاند و حتی pH تأثیر به سزایی در توپولوژی های ساختارهای چنین چارچوب های کوئوردیناسیونی دارند [۱۱-۱۲].

به تازگی کمپلکس هایی با عناصر اصلی و فلزات واسطه داخلی و خارجی با این لیگاند تهیه و ساختار بلوری آنها به وسیله پراش پرتو- X تعیین شده است. در این قسمت ما به بررسی ساختار بلوری و روش تهیه تعدادی از این کمپلکس ها می پردازیم. کمپلکس هایی از Co^{II} با H_4BTEC گزارش شده است، که همراه با حالت‌های کوئوردیناسیون مختلف اسید با فلز، نشان داده شده است (شکل ۱-۴ و شکل ۱-۵) [۱۳].

⁵ Metal–Organic Framework

⁶ Supramolecular systems

⁷ Counter Anion