

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی  
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی  
گرایش شیمی معدنی

سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری پلیمرهای کوئوردیناسیونی جدید دارای  
لیگاند ۷،۴- فنانترولین

توسط:

افسانه آل محمد

استاد راهنما :

دکتر ربابه علیزاده

بهمن ماه ۱۳۹۰

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی  
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی  
گرایش شیمی معدنی

سنترز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری پلیمرهای کوئوردیناسیونی جدید دارای  
لیگاند ۴،۷- فنانترویلین

توسط:

افسانه آل محمد

استاد راهنما :

دکتر ربابه علیزاده

بهمن ماه ۱۳۹۰

## چکیده

### سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری پلیمرهای کوئوردیناسیونی جدید دارای لیگاند ۷،۴- فنانترولین

به وسیله‌ی:

افسانه آل محمد

دو پلیمر کوئوردیناسیونی جدید از جیوه (II) و روی (II) با استفاده از لیگاند ۷،۴- فنانترولین سنتز شد. ترکیب (۱)،  $[\text{Hg}(4,7\text{-Phen})\text{I}_2]_n$ ، از واکنش  $\text{HgI}_2$  با ۷،۴- فنانترولین در متانول تهیه شد، سپس به وسیله روش‌های آنالیز عنصری، طیف بینی IR،  $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$ ، UV-Vis، فلوئورسانس و پراش پرتو- X از تک بلور شناسایی شد. پلیمر (۱) در گروه فضایی  $P2_1/n$  از سیستم مونوکلینیک متبلور می‌شود و شامل چهار مولکول در سلول واحد می‌باشد. ابعاد سلول واحد برای این سیستم برابر  $a = 8105.820 \text{ \AA}$ ،  $b = 13154.370 \text{ \AA}$ ،  $c = 12146.690$  و  $\beta = 92.150^\circ$  می‌باشد. ترکیب (۲)،  $[\text{Zn}(4,7\text{-Phen})\text{I}_2]_n$  نیز از واکنش  $\text{ZnI}_2$  با لیگاند ۷،۴- فنانترولین در استونیتریل تهیه گردید و توسط روش‌های آنالیز عنصری، طیف بینی IR،  $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$ ، UV-Vis و فلوئورسانس، شناسایی شد. عدد کوئوردیناسیون برای هر دو ساختار، چهار و شکل هندسی اطراف  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Hg}^{2+}$  چهاروجهی انحراف یافته می‌باشد.

## فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱ بلورشناسی	۲
۲-۱ فلزات گروه IIB	۳
۳-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیون	۵
۴-۱ معرفی لیگاند ۷،۴- فنانترولین	۷
۵-۱ کمپلکس‌های لیگاند ۷،۴- فنانترولین	۸
۶-۱ برهم‌کنش‌های موجود در ساختار بلورین	۱۲
۱-۶-۱ تأثیر برهم‌کنش $\pi-\pi$ در شکل کوئوردیناسیون	۱۳
۲-۶-۱ پیوند هیدروژنی و لیگاند ۷،۴- فنانترولین	۲۰
۷-۱ هدف از انجام تحقیق	۲۴
فصل دوم: بخش تجربی	۲۶
۱-۲ مواد و دستگاه‌های مورد استفاده	۲۶
۱-۱-۲ مواد شیمیایی و حلال‌های مصرفی	۲۶
۲-۱-۲ دستگاه‌های مورد استفاده	۲۶
۲-۲ روش‌های سنتز و شناسایی پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۷
۱-۲-۲ نتایج نقطه‌ی ذوب و تجزیه عنصری پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۷
۲-۲-۲ داده‌های طیف بینی IR پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۷
۳-۲-۲ داده‌های طیف بینی $^1\text{H NMR}$ پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۸
۴-۲-۲ داده‌های طیف بینی $^{13}\text{C NMR}$ پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۸
۵-۲-۲ داده‌های طیف بینی UV-Vis پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۸
۶-۲-۲ داده‌های طیف بینی فلوئورسانس پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۸
۳-۲ سنتز و شناسایی پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Zn}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۹
۱-۳-۲ نتایج نقطه‌ی ذوب و داده‌های تجزیه عنصری پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Zn}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۹
۲-۳-۲ داده‌های طیف بینی IR پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Zn}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۹
۳-۳-۲ داده‌های طیف بینی $^1\text{H NMR}$ پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Zn}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۹
۴-۳-۲ داده‌های طیف بینی $^{13}\text{C NMR}$ پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Zn}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۹
۵-۳-۲ داده‌های طیف بینی UV-Vis پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Zn}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۳۰
۶-۳-۲ داده‌های طیف بینی فلوئورسانس پلیمر کوئوردیناسیون $[\text{Zn}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۳۰
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری	۳۲

۳۲	..... [Hg(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> کوئوردیناسیونی	۱-۳ سننز و شناسایی اولیه پلیمر کوئوردیناسیونی
۳۲	..... [Hg(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۱-۳ آنالیز عنصری (CHN) و نقطه ذوب پلیمر کوئوردیناسیونی
۳۳	..... [Hg(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۲-۳ بررسی نتایج طیف بینی پلیمر کوئوردیناسیونی
۳۳	..... [Hg(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۱-۲-۳ IR طیف بینی پلیمر کوئوردیناسیونی
۳۶	..... [Hg(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۲-۳-۳ <sup>1</sup> H NMR طیف بینی پلیمر کوئوردیناسیونی
۳۸	..... [Hg(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۳-۲-۳ <sup>13</sup> C NMR طیف بینی پلیمر کوئوردیناسیونی
۳۹	..... [Hg(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۴-۲-۳ UV-Vis طیف بینی الکترونی پلیمر کوئوردیناسیونی
۴۰	..... [Hg(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۵-۲-۳ طیف فلوئورسانس پلیمر کوئوردیناسیونی
۴۱	..... [Hg(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۳-۳ بررسی پراش پرتو-X از تک بلور پلیمر کوئوردیناسیونی
۵۰	..... [Zn(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۴-۳ سننز و شناسایی اولیه پلیمر کوئوردیناسیونی
۵۱	..... [Zn(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۱-۴-۳ آنالیز عنصری (CHN) و نقطه ذوب پلیمر کوئوردیناسیونی
۵۱	..... [Zn(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۵-۳ بررسی نتایج طیف بینی پلیمر کوئوردیناسیونی
۵۱	..... [Zn(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۱-۵-۳ IR طیف بینی پلیمر کوئوردیناسیونی
۵۳	..... [Zn(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۲-۵-۳ <sup>1</sup> H NMR طیف بینی پلیمر کوئوردیناسیونی
۵۳	..... [Zn(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۳-۵-۳ <sup>13</sup> C NMR طیف بینی پلیمر کوئوردیناسیونی
۵۵	..... [Zn(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۴-۵-۳ UV-Vis طیف بینی الکترونی پلیمر کوئوردیناسیونی
۵۵	..... [Zn(4,7-phen)I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	۵-۵-۳ طیف بینی فلوئورسانس پلیمر کوئوردیناسیونی
۵۶	.....	۶-۳ نتیجه گیری
۵۸	.....	منابع و مراجع
۷۸	.....	پیوست

## فهرست جداول

- جدول ۱-۳ نتایج آنالیز عنصری برمبنای فرمول تجربی  $(C_{12}H_8I_2HgN_2)$  ..... ۳۳
- جدول ۲-۳ داده‌های بلوری پلیمر کوئوردیناسیونی  $[Hg(4,7-phen)I_2]_n$  ..... ۴۳
- جدول ۳-۳ زاویه‌های پیوندی ( $^\circ$ ) در پلیمر کوئوردیناسیونی  $[Hg(4,7-phen)I_2]_n$  ..... ۴۵
- جدول ۴-۳ زاویه‌های پیچشی ( $^\circ$ ) در پلیمر کوئوردیناسیونی  $[Hg(4,7-phen)I_2]_n$  ..... ۴۶
- جدول ۵-۳ طول پیوندها ( $\text{Å}$ ) در پلیمر کوئوردیناسیونی  $[Hg(4,7-phen)I_2]_n$  ..... ۴۷
- جدول ۶-۳ برهم‌کنش پیوند هیدروژنی ضعیف در پلیمر کوئوردیناسیونی  $[Hg(4,7-phen)I_2]_n$  ..... ۴۷
- جدول ۷-۳ انواع برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  در پلیمر کوئوردیناسیونی  $[Hg(4,7-phen)I_2]_n$  ..... ۴۸
- جدول ۸-۳ برهم‌کنش  $Hg-I \dots Cg$  در پلیمر کوئوردیناسیونی  $[Hg(4,7-phen)I_2]_n$  ..... ۴۹
- جدول ۹-۳ نتایج آنالیز عنصری برمبنای فرمول تجربی  $(C_{12}H_8I_2ZnN_2)$  ..... ۵۰

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ برخی لیگاندهای نیتروژن دهنده‌ی صلب و انعطاف‌پذیر مورد استفاده در ساختار پلیمرهای کوئوردیناسیون Zn(II) ..... ۴
- شکل ۲-۱ مسیرهای ممکن برای ساخت ماکروسیکل‌های فلزی ..... ۶
- شکل ۳-۱ نمایش ساختار بلوری (a) و برهم‌کنش  $\pi-\pi$  (b) در ساختار پلیمر کوئوردیناسیون- $Cu_3(4,7-Phen)_4(PPh_3)(BF_4)_3 \cdot X$ , (X = Et<sub>2</sub>O or 2THF) ..... ۸
- شکل ۴-۱ نمایش ساختار پلیمر کوئوردیناسیون  $[CoCl_2(4,7-Phen)]_{\infty}$  (a) و نمایی از زنجیر زیگزاگی در این ساختار (b) ..... ۱۰
- شکل ۵-۱ نمایش ساختار کمپلکس (a)  $[Zn(NO_3)_2(4,7-Phen)(H_2O)]_{\infty}$  (a) و برهم‌کنش  $\pi-\pi$  بین لیگاندهای ۷،۴- فنانتروپین در پلیمر کوئوردیناسیون  $[Cd(NO_3)_2(4,7-Phen)(H_2O)]_{\infty}$  (b) ..... ۱۱
- شکل ۶-۱ نمایش پیوند هیدروژنی در ساختار پلیمر کوئوردیناسیون  $\{[Ni(NO_3)_2(4,7-Phen)(H_2O)] \cdot (4,7-Phen)\}_{\infty}$  ..... ۱۲
- شکل ۷-۱ شمای ساختار لیگاند N-(Naphthyl)-2-Pyrazine Carboxamide ..... ۱۳
- شکل ۸-۱ ساختار بلوری کمپلکس‌های (a)  $[HgCl_2(L_1)_2]$ ، (b)  $[HgBr_2(L_1)]$  و (c)  $[HgI_2(L_1)]$  ..... ۱۴
- شکل ۹-۱ لایه‌های نشان داده شده در راستای محور کریستالوگرافی برای ساختارهای (a)  $[HgCl_2(L_1)_2]$ ، (b)  $[HgBr_2(L_1)]$  و (c)  $[HgI_2(L_1)]$  ..... ۱۶
- شکل ۱۰-۱ نمودار ستونی مربوط به پراکندگی زاویه‌ی  $\theta$  بر حسب درجه ( $^{\circ}$ ) در ساختارهای گزارش شده ..... ۱۷
- شکل ۱۱-۱ نمایش زاویه بین خط عمود بر صفحه‌ی دربردارنده‌ی لیگاند  $L_1$  و بردار Hg-O بر حسب درجه (زاویه‌ی  $\theta$ ) ..... ۱۷
- شکل ۱۲-۱ نمایش هندسی برهم‌کنش  $\pi-\pi$  ..... ۱۸
- شکل ۱۳-۱ نمودار ستونی مربوط به توزیع فاصله‌ی مرکز تا مرکز (C-C) میان حلقه‌های نفتالین و پیرازین بر حسب (Å) ..... ۱۹
- شکل ۱۴-۱ نمودار ستونی توزیع مربوط به زاویه‌ی جا به جا شدگی P-CC بر حسب ( $^{\circ}$ ) ..... ۱۹
- شکل ۱۵-۱ نمایش کره‌ی اول و کره‌ی دوم کوئوردیناسیون مربوط به گونه‌ی  $ML_6$  هشت‌وجهی ..... ۲۰
- شکل ۱۶-۱ نحوه‌ی قرار گرفتن لیگاند ۷،۴- فنانتروپین در ساختار کمپلکس‌ها: (a) حلقوی سه‌عضوی، (b) موج مانند ..... ۲۱
- شکل ۱۷-۱ (a) نمایش شبکه‌ی دوبعدی پیوند هیدروژنی در ساختار  $[Co(H_2O)_4(NO_3)_2] \cdot (4,7-Phen)_2$ ، (b) شبکه‌ی سه‌بعدی حاصل از پیوند هیدروژنی ..... ۲۲



شکل ۱-۱ ساختار بلوری کمپلکس $[\text{Co}(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4] \cdot (4,7\text{-Phen})_2$ ، شبکه‌ی دوبعدی، (b)	
شکل ۱-۲ ساختار بلوری $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۳
شکل ۱-۳ شمای سنتز پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۲۸
شکل ۲-۳ طیف IR لیگاند ۷،۴- فنانترولین	۳۲
شکل ۳-۳ IR پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۳۴
شکل ۴-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ مورد انتظار برای لیگاند ۷،۴- فنانترولین	۳۵
شکل ۵-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۳۶
شکل ۶-۳ انواع کربن در لیگاند ۷،۴- فنانترولین	۳۷
شکل ۷-۳ طیف $^{13}\text{C NMR}$ مورد انتظار برای لیگاند ۷،۴- فنانترولین	۳۸
شکل ۸-۳ طیف $^{13}\text{C NMR}$ پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۳۸
شکل ۹-۳ طیف‌های جذبی (UV) لیگاند ۷،۴- فنانترولین و پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۳۹
شکل ۱۰-۳ طیف فلوئورسانس لیگاند ۷،۴- فنانترولین و پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۴۰
شکل ۱۱-۳ نمودار انباشتگی پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$ در سلول واحد	۴۰
شکل ۱۲-۳ ساختار بلوری پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۴۲
شکل ۱۳-۳ نمایش پیوند هیدروژنی در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۴۴
شکل ۱۴-۳ نمایش برهمکنش $\pi$ - $\pi$ در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۴۸
شکل ۱۵-۳ نمایش برهم‌کنش Hg-I...Cg در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۴۹
شکل ۱۶-۳ واکنش سنتز پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Zn}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۵۰
شکل ۱۷-۳ طیف IR پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Zn}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۵۰
شکل ۱۸-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Zn}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۵۲
شکل ۱۹-۳ طیف $^{13}\text{C NMR}$ کمپلکس $[\text{Zn}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۵۴
شکل ۲۰-۳ طیف‌های جذبی (UV) لیگاند ۷،۴- فنانترولین و پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Zn}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۵۴
شکل ۲۱-۳ طیف‌های فلوئورسانس لیگاند ۷،۴- فنانترولین و پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Zn}(4,7\text{-phen})\text{I}_2]_n$	۵۵
	۵۶

# فصل اول

## مقدمه

## فصل اول: مقدمه

### ۱-۱ بلورشناسی

علم بلورشناسی یا کریستالوگرافی بر پایه‌ی بررسی نحوه‌ی تشکیل و رشد بلور، شکل ظاهری و ساختمان داخلی آن‌ها، بنا نهاده شده است. کریستال<sup>۱</sup> واژه‌ای دارای اصالت یونانی می‌باشد و از دو بخش سرد<sup>۲</sup> و سخت<sup>۳</sup> شدن، تشکیل گردیده است و به طور کلی به معنای سخت شدن در اثر سرما، می‌باشد. در سال ۱۶۶۹ دانشمندی به نام استنو<sup>۴</sup>، ثابت نمود که زوایای بین سطوح مشابه در بلورهای مختلف مربوط به یک ماده‌ی شیمیایی، مقداری ثابت می‌باشد. در سال ۱۸۳۰ هسل<sup>۵</sup> تمامی عناصر تقارن موجود در بلورها را مورد مطالعه قرار داد و بدین ترتیب دریچه‌ای به سوی کشف سطوح شبکه‌ای بلورها، گشود.

در سال ۱۸۹۵ رونتگن<sup>۶</sup> موفق به کشف پرتو-X گردید و در نتیجه به وجود سطوح شبکه‌ای بلورها، پی برد. این کشف موجب گردید که دانشمندان علمی چون فیزیک و شیمی، از پرتو-X در جهت مطالعه‌ی ساختارهای بلورین استفاده نمایند و این امر سبب گردید که روشی نوین در تاریخ بلورشناسی، ابداع گردد. دومین فصل از تاریخچه‌ی بلورشناسی از سال ۱۹۱۲ آغاز گشت. در این زمان لاوه<sup>۷</sup> توانست تئوری ساختمان شبکه‌ای در بلورها را به ثبت برساند. بلورها دارای سطوح جانبی براق و صاف می‌باشند که از تلاقی آن‌ها، یال‌ها و گوشه‌های بلور تشکیل می‌شوند و اصطلاحاً اجزای بلور نامیده می‌شوند. برای تعیین موقعیت اجزای تشکیل دهنده‌ی شبکه‌ی بلورین، به محورهای مختصات یا محورهای بلورشناسی نیاز می‌باشد. این محورها باید به نحوی انتخاب گردند که سه محور مختصات در جهت و در موازات سه یال از سلول واحد<sup>۸</sup> قرار گیرند

<sup>1</sup> Crystal

<sup>2</sup> Kryas

<sup>3</sup> Stelle Sual

<sup>4</sup> Steno

<sup>5</sup> Hessel

<sup>6</sup> W. Roentgen

<sup>7</sup> M. V. Lave

<sup>8</sup> Unit Cell

[۱]. مهندسی بلور<sup>۱</sup>، برنامه‌ریزی و تهیه‌ی ساختار و خواص کریستال‌ها از طریق طراحی واحدهای سازنده‌ی مولکولی می‌باشد [۶-۲]. این طراحی‌ها، هم در تهیه‌ی ساختار کریستالی خاص برای واکنش‌ها یا با عملکردهای ویژه، مناسب هستند و هم کنترل خودآرایی‌های مولکولی در حالت جامد را در برمی‌گیرند که منجر به پیشرفت‌های چشم‌گیری در طراحی مولکولی بر اساس کوئوردیناسیون فلز و سازنده‌های ابر مولکولی<sup>۲</sup>، شده است [۷].

## ۱-۲ فلزات گروه IIB

یون‌های  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  دارای آرایش الکترونی  $d^{10}$  می‌باشند و به طور ویژه برای تشکیل پلیمرهای کوئوردیناسیون<sup>۳</sup> و شبکه‌ها<sup>۴</sup>، مناسب‌اند. آرایش  $d^{10}$  از نظر الکترونی، کاملاً کروی بوده و بنابراین از تنوع کوئوردیناسیونی برخوردار است، به طوری که شکل هندسی کمپلکس-های فلزات  $d^{10}$  می‌تواند از آرایش چهاروجهی تا هشت‌وجهی تنوع داشته باشد. از آن‌جا که عموماً کمپلکس‌های یون‌های فلزی  $d^{10}$  تغییرپذیر<sup>۵</sup> هستند، در طی فرایند پلیمریزه شدن، پیوندهای کوئوردیناسیونی به‌طور برگشت‌پذیر مانع از نوآرایی لیگاندها و یون‌های فلزی می‌شود، در نتیجه ساختارهای شبکه‌ای بسیار منظم تشکیل می‌شود [۱۰-۸]. از سوی دیگر،  $Cd(II)$  نیز می‌تواند همه انواع پلیمرهای یک، دو و سه بعدی را تشکیل دهد [۱۲، ۱۳]. عدد کوئوردیناسیون بیشتر پلیمرهای کادمیم (II)، ۶ می‌باشد و ساختار مربوط به آن دارای تقارن هشت‌وجهی است [۱۴، ۱۵]. در سال‌های اخیر کمپلکس‌های چند هسته‌ای فلزهای واسطه‌ی دارای آرایش الکترونی  $d^{10}$ ، نظیر کمپلکس‌های  $Zn(II)$ ، نه تنها به دلایل ساختاری بلکه به دلیل دارا بودن خواص فوتولومینسانس، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۱].

یون  $Zn(II)$ ، به عنوان یونی ضروری در متالوآنزیم‌ها<sup>۶</sup> وجود دارد، این در حالی است که یون‌های  $Cd(II)$ ،  $Hg(II)$  سمی بوده و در محیط زندگی جانداران موجود می‌باشند. پس از  $Fe(III)$ ، فراوان‌ترین یون فلز واسطه‌ی نرم<sup>۷</sup>، یون  $Zn(II)$  بوده که به مقدار کمی در بدن انسان وجود دارد و نیز در فرایندهای فیزیولوژیکی، نقشی مهم ایفا می‌نماید. افزون بر آن، این یون در چندین

<sup>1</sup> Crystal Engineering

<sup>2</sup> Supramolecular Synthon

<sup>3</sup> Coordination Polymer

<sup>4</sup> Networks

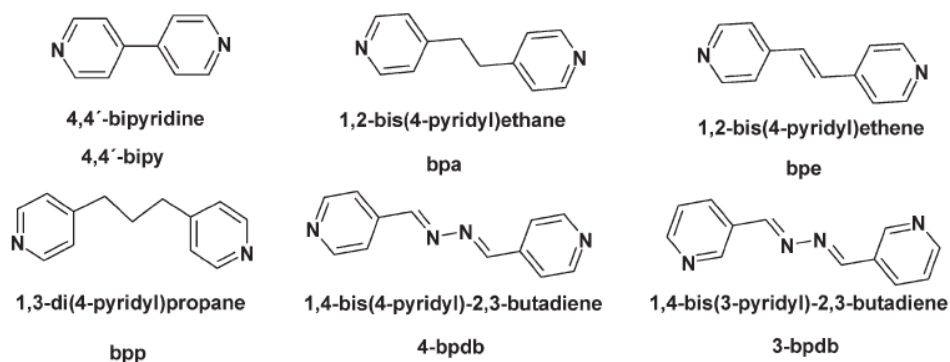
<sup>5</sup> Lability

<sup>6</sup> Metalloenzymes

<sup>7</sup> Soft

پروتئین نقش کاتالیستی و ساختاری را بر عهده دارد و نیز به عنوان کوفاکتور<sup>۱</sup> در مولکول‌های زیستی، شناخته شده است [۱۷،۱۶].

Zn(II) می‌تواند به سهولت کمپلکس‌هایی با انواع ساختارها را ایجاد کند و از لحاظ مکان قرارگیری فلز و لیگاند، ساختارهای پلیمری یک، دو و سه بعدی را تشکیل دهد. اخیراً بررسی‌هایی دال بر استفاده از لیگاندهای 4,4'-bipy, bpa, bpp, 4-bpdb و 3-bpdb (شکل ۱-۱) و تشکیل پلیمرهای کوئوردیناسیون آن‌ها با Zn(II) صورت گرفته است [۱۸-۳۴]. در طی این بررسی‌ها مشخص گردیده است که این لیگاندها از طریق اتم‌های نیتروژن دهنده‌ی انتهایی خود، توانایی کوئوردینه شدن به فلز واسطه مرکزی و تشکیل ساختارهای پلیمر کوئوردیناسیون جدید را دارند. از سوی دیگر، نقش آنیون‌ها در ساختار پلیمرهای کوئوردیناسیون و ابر مولکول‌ها نیز به‌طور دقیق مورد مطالعه قرار گرفته است [۳۵-۳۸]. بر این اساس، آنیون‌های معدنی اثر بزرگی بر انباشتگی<sup>۲</sup> ساختار کریستال و شکل پلیمرهای کوئوردیناسیون دارند. به‌عنوان مثال آنیون نیتريت می‌تواند از راه‌های مختلف (از طریق اتم‌های O یا N)، به فلز مرکزی کوئوردینه شود. شیوه‌ی کوئوردیناسیون یون نیتريت بستگی به اثرات فضایی لیگاندهای مجاور و ماهیت فلز مرکزی دارد [۳۹-۴۱].



شکل ۱-۱ برخی لیگاندهای نیتروژن دهنده‌ی صلب و انعطاف‌پذیر مورد استفاده در ساختار پلیمرهای کوئوردیناسیون Zn(II) [۱۸-۳۴].

شایان ذکر است که کمپلکس‌های هالید جیوه‌ی دو ظرفیتی به فرمول مولکولی  $HgX_2(pyridine)_2$  به‌طور ویژه با یکدیگر متفاوت‌اند به قسمی که مشتق یدید، ساختار پلیمری تشکیل می‌دهد، در حالی که مشتق‌های برومو و کلرو مونومری می‌باشند [۴۲،۴۳]. کمپلکس-

<sup>1</sup> Cofactor

<sup>2</sup> Packinig

های یدید جیوهی (II) معمولاً دارای عدد کوئوردیناسیون چهار هستند. پیشنهاد شده است که ید تمایل به کاهش اعداد کوئوردیناسیون اتم فلز  $d^{10}$  داشته و بر اساس بررسی‌های انجام شده، افزایش دانسیته‌ی الکترون روی مرکز فلزی، ناشی از نرم‌تر بودن ید در مقایسه با هالوژن‌های سبک‌تر است. از سوی دیگر، اندازه‌ی بزرگ ید نیز از عوامل مؤثر شمرده می‌شود [۴۴, ۴۵].

### ۱-۳ پلیمرهای کوئوردیناسیون

پلیمرهای کوئوردیناسیون، موادی کریستالی هستند [۴۶] که از واحدهای ساختاری مولکولی شامل یون‌های فلزی، لیگاندهای پل‌ساز، یون‌های مخالف و مولکول‌های مهمان<sup>۱</sup>، تشکیل شده‌اند. ساختار این نوع پلیمرها از پیوندهای کوئوردیناسیونی تشکیل شده است، طوری که پلیمر می‌تواند در قالب شبکه‌های یک، دو و سه‌بعدی رشد کند. رشد آرایش‌های ابرمولکولی<sup>۲</sup>، با استفاده از پیوندهای غیر کووالانسی نظیر پیوند هیدروژنی صورت می‌گیرد [۴۷-۵۰]. لیگاند باید یک گروه آلی پل‌ساز داشته باشد که بتواند باعث رشد ساختاری پلیمر، حداقل در یک بعد از فضا شود و اتم‌های فلزی نیز باید بتوانند با چنین لیگاندی پل تشکیل بدهند.

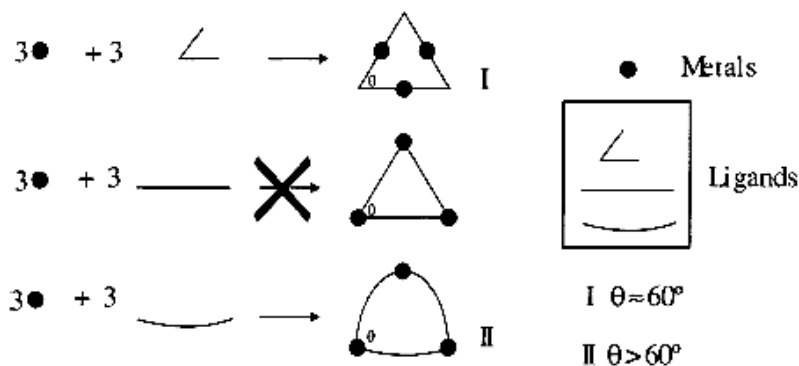
به‌طور کلی، خودمجموعه‌سازی<sup>۳</sup> کاتیون‌های فلزی و لیگاندهای پل‌ساز در ساختارهای پلیمری دارای اشکال هندسی خاص به‌طور گسترده در حال بررسی و مطالعه می‌باشد [۵۲]. [۵۱]. پلیمرهای کوئوردیناسیونی توصیف شده شامل اشکال گوناگون چند وجهی نظیر اشکال مربعی، مربع مستطیل، پنج وجهی و شش وجهی می‌باشند [۵۳-۵۸]. درمورد ترکیبات سه گوشه‌ای (مثلثی) ماکروسیکل‌های فلزی<sup>۴</sup>، دو شکل ساختاری امکان‌پذیر می‌باشد (شکل ۱-۲). اکثر ساختارهای مولکولی مثلثی از الگوی I تبعیت می‌کنند که در این حالت، لیگاندها رأس‌های ساختار مثلثی را تشکیل می‌دهند. حالت دیگری که می‌توان در نظر گرفت این است که کاتیون‌های فلزی گوشه‌های ساختار مثلثی را اشغال کنند و الگوی ساختاری نوع II را ایجاد کنند. در این حالت، استفاده از لیگاندهای خطی امکان‌پذیر نمی‌باشد، زیرا زاویه L-M-L، ۶۰ درجه نخواهد شد، با این‌وجود لیگاندهای خمیده یا انعطاف‌پذیر تشکیل ساختار II را تسهیل می‌کنند که در این صورت زاویه L-M-L در گوشه‌ها، بزرگتر از ۶۰ درجه خواهد شد.

<sup>1</sup> Guest molecules

<sup>2</sup> Supramolecular

<sup>3</sup> Self-assembly

<sup>4</sup> Metallomacrocycles



شکل ۱-۲ مسیره‌های ممکن برای ساخت ماکروسیکل‌های فلزی [۵۳-۵۸].

در طی دو قرن اخیر طراحی و سنتز موفق پلیمرهای کوئوردیناسیون جدید، موجب پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای در شیمی ابرمولکول‌ها و مهندسی کریستال شده است. این ترکیبات نه تنها به دلیل زیبایی‌های ساختاری، بلکه به خاطر کاربردهای ویژه‌ای که دارند، بسیار مورد توجه می‌باشند. در زمینه‌ی طراحی ساختمان این چارچوب‌ها، لیگاندهای آلی نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کنند، به طوری که ایجاد کوچکترین تغییر در انعطاف‌پذیری، طول و تقارن لیگاند می‌تواند تنوع چشم‌گیری را در ساختار و عملکرد پلیمرهای کوئوردیناسیون به وجود آورد. بنابراین ایجاد تعادل در خواص چارچوب‌های فلز آلی<sup>۱</sup> در حین ایجاد یک تغییر اصولی در ساختار لیگاندهای آلی، انگیزه‌ای را در جهت تحقیق و بررسی معماری ساختار ابرمولکول‌های فلز آلی به وجود می‌آورد [۷۸-۵۹]. امروزه تحقیقات بر روی سنتز و طراحی پلیمرهای کوئوردیناسیون، به موضوعی در حال پیشرفت در علم شیمی، تبدیل شده است [۸۰، ۷۹]. با توجه به امکان ایجاد ارتباط میان ساختار و عملکرد پلیمرهای کوئوردیناسیون، آینده روشنی در جهت پیشرفت در تهیه این مواد انتظار می‌رود [۸۶-۸۱]. این مواد در اموری چون مغناطیس [۸۷، ۸۸]، رسانایی الکتریکی [۸۹]، رفتارهای نوری غیر خطی<sup>۲</sup> [۹۰]، لومینسانس<sup>۳</sup> [۹۱، ۹۲]، تخلخل<sup>۴</sup>، قابلیت ذخیره‌ی گاز [۹۳، ۹۴] و انتقال دارو<sup>۵</sup> [۹۵] کارآمد می‌باشند. اخیراً سنتز و مشخصات ساختاری پلیمرهای کوئوردیناسیون جدید چند بعدی هومو و هترو فلزی براساس شبه هالیدهای  $\text{OCN}^-$  [۹۶، ۹۷]،  $\text{SCN}^-$  [۹۸-۱۰۱]،  $\text{SeCN}^-$  [۱۰۲]،  $\text{N}_3^-$  [۱۰۳، ۱۰۴]

<sup>1</sup> Metal organic Frameworks

<sup>2</sup> Non-linear Optical Behavior

<sup>3</sup> Luminescence

<sup>4</sup> Porosity

<sup>5</sup> Drug Delivery

گزارش شده است که نه تنها دارای سبک‌های متنوع پل شونده می‌باشند بلکه پتانسیل‌های کاربردی بی‌نظیری نیز دارند. امروزه سنتز پلیمرهای نانوکوئوردیناسیونی بسیار مورد توجه است. این ترکیبات به کمک روش‌ها و شرایط گوناگونی نظیر Microwave Sonochemistry، [105-109]، Coordination modulation، Hydrothermal، Solvothermal و غیره تهیه می‌شوند [110-114]. با کاهش سایز کریستال‌های پلیمر کوئوردیناسیون از مقیاس توده‌ای به مقیاس نانو، خواص و کاربرد مربوط به آنها بهبود می‌یابد [115, 116].

#### ۱-۴ معرفی لیگاند ۷،۴- فنانترولین<sup>۱</sup>

سیستم‌های هتروسیکل زمانی تشکیل می‌شود که در یک ساختار، حلقه‌ی کربنی دارای یک یا چند هترواتم باشد. شیمی کوئوردیناسیون ترکیب‌های هتروسیکل به موازات سایر شاخه‌های علم شیمی، در قرن حاضر از توسعه‌ی قابل ملاحظه‌ای برخوردار می‌باشد. در ساختار ترکیب-های هتروسیکل معمولی، عناصر نیتروژن، اکسیژن و گوگرد اغلب به عنوان هترواتم، وجود دارند. همان‌طور که می‌دانیم این عناصر به خوبی می‌توانند به عنوان باز لوئیس عمل کنند و زوج الکترون غیر پیوندی خود را در اختیار یک اسید لوئیس (یون‌های واسطه) قرار دهند [117]. از جمله لیگاندهای چند دندانه‌ای، می‌توان به مشتقات فنانترولین اشاره نمود که در اینجا پیرامون لیگاند ۷،۴- فنانترولین توضیح داده می‌شود.

ایزومرهای فنانترولین سال‌ها مورد توجه بوده‌اند و به عنوان ترکیبات مدل برای مولکول-های زیستی مطرح شده‌اند [118]. خواص طیف‌بینی کمپلکس‌های حاوی این لیگاندها و فعالیت مشتقات آن‌ها در مقابله با سلول‌های سرطانی و هم چنین آثار بازدارندگی آنها از مرگ سلول‌های زنده، به طور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته است [119]. لیگاند ۷،۴- فنانترولین به-عنوان یکی از ایزومرهای فنانترولین، از واکنش پارافینیل دی‌آمین، ۶-کوئینولین<sup>۲</sup> و ۶-آمینو کوئینولین<sup>۳</sup> و از پارانیترو آنیلین قابل تهیه است [120]. این لیگاند، نیتروژن دهنده و صلب بوده و به فلزات واسطه به صورت پل دو دندانه متصل می‌گردد، از این رو اخیراً در سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیون مورد استفاده قرار گرفته است [121]. چمپنس<sup>۴</sup> و همکارانش نشان دادند که لیگاند تک‌دندانه‌ای ۷،۴- فنانترولین در ترکیبات  $[(Cu(4,7-Phen)_2(SO_3CF_3))_\infty]$  و

<sup>1</sup> 4,7-Phenanthroline

<sup>2</sup> 6-Nitro Quinoline

<sup>3</sup> 6-Amino Quinoline

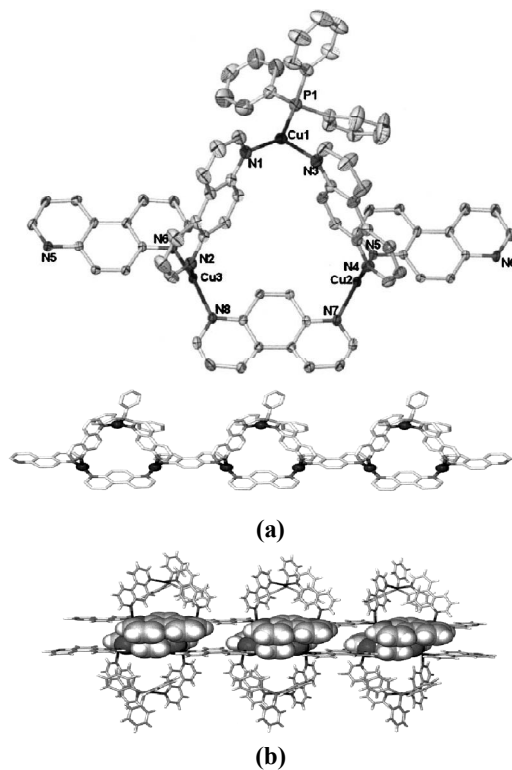
<sup>4</sup> Champness



این برهم‌کنش‌ها، زنجیرهای پلیمری اتصال یافته و به صورت ورقه‌های دوبعدی مشاهده می‌شود [۱۲۲].

### ۱-۵ کمپلکس‌های لیگاند ۷،۴- فنانترولین

تاکنون چندین پلیمر کوئوردیناسیون یک بعدی از کاتیون Cu(I) و لیگاند ۷،۴- فنانترولین گزارش شده است [۱۲۳، ۱۲۴]. به طور کلی Cu(I) ساختار چهار وجهی انحراف یافته را ایجاد می‌کند و در چنین حالتی، فضاهای کوئوردیناسیون توسط یک یا دو مولکول حلال یا آنیون، کامل می‌شود. در یکی از مثال‌های ذکر شده با لیگاند ۷،۴- فنانترولین، به دلیل اثر ممانعت فضایی لیگاند حجیم، تنها سه لیگاند به فلز مرکزی Cu(I) کوئوردینه می‌شود (شکل ۱-۳). انتخاب حلال، ماهیت یون مخالف و اثرات برهم‌کنش  $\pi$ - $\pi$ ، از عوامل مؤثر در تعیین ساختار نهایی کریستال می‌باشد [۱۲۵].



شکل ۱-۳ نمایش ساختار بلوری (a) و برهم‌کنش  $\pi$ - $\pi$  (b) در ساختار پلیمر کوئوردیناسیون [۱۲۵]  $[Cu_3(4,7-Phen)_4(PPh_3)](BF_4)_3.X$ , (X = Et<sub>2</sub>O or 2THF)

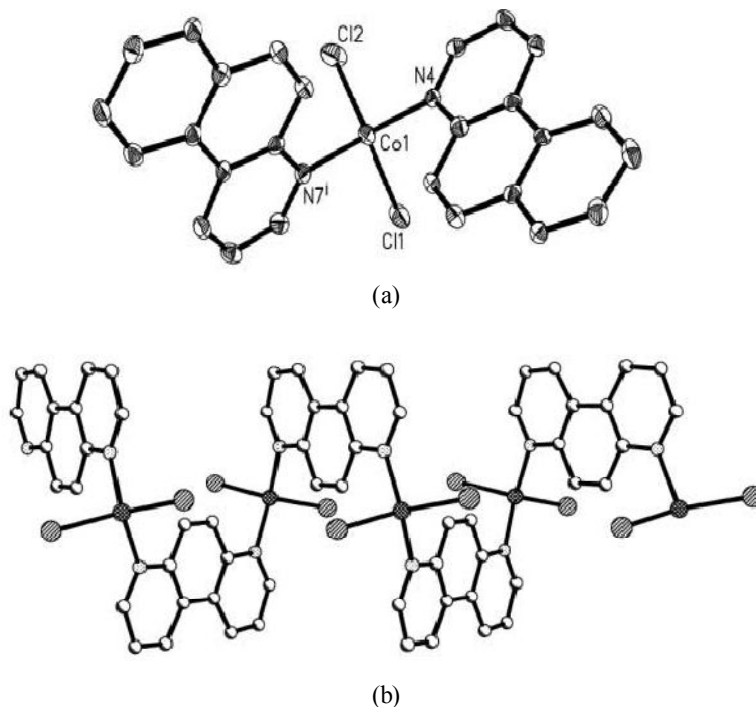
در شکل ۱-۳، برهم‌کنش  $\pi$ - $\pi$  بین دو زنجیره پلیمری به وضوح مشاهده می‌شود و از هر زنجیر یک لیگاند ۷،۴- فنانترولین مربوط به هر واحد مونومری را درگیر نموده است. در مجموع، تعداد کمی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی با لیگاند ۷،۴- فنانترولین (در مقایسه با لیگاند ۴،۴'- بی پیریدین) گزارش شده است که فقط یک مورد از آن‌ها دارای ساختار دو بعدی می‌باشد و سایر موارد ساختارهای یک بعدی دارند. به دلیل حجیم بودن لیگاند ۷،۴- فنانترولین، در اکثر موارد تنها دو لیگاند به فلز مرکزی کوئوردینه می‌شوند و پلیمر کوئوردیناسیونی با ساختار یک بعدی را تشکیل می‌دهند. در واقع، تنها پلیمر کوئوردیناسیون دو بعدی گزارش شده، کمپلکس  $[(CuI)_2(4,7-phen)]_\infty$  می‌باشد. در زنجیره‌های یک بعدی این پلیمر، کاتیون‌های  $Cu(I)$  یا  $Cu(II)$  به لیگاندهای ۷،۴- فنانترولین متصل شده‌اند [۱۲۶].

در پلیمرهای کوئوردیناسیونی  $\{[Cu(4,7-Phen)(H_2O)_3](ClO_4)_2 \cdot 2(4,7-Phen)]\}_\infty$ ،  $\{[Cu(4,7-Phen)(RCN)]PF_6\}_\infty$  و  $\{Cu_2(4,7-Phen)_2(RCN)BF_4\}_\infty$  (R = Me, Ph) و در ساختار  $[Cu(4,7-Phen)(MeCN)(SO_3CF_3)]_\infty$  تمام زنجیرها فرم زیگزاگی دارند که در ساختار آنها فلز مرکزی با لیگاندهای ۷،۴- فنانترولین در قالب آرایش چهاروجهی یا مثلثی<sup>۱</sup>، اتصال یافته‌اند. اتصال میان این زنجیرها، از طریق برهم‌کنش  $\pi$ - $\pi$  میان حلقه‌های آروماتیک مربوط به لیگاندهای ۷،۴- فنانترولین در زنجیره‌های مجاور تثبیت می‌گردد. افزایش نسبت استوکیومتری فلز-لیگاند در واکنش‌های ۷،۴- فنانترولین با  $[Cu(MeCN)_4]SO_3CF_3$  در حلال MeCN یا PhCN، منجر به تشکیل پلیمرهای  $\{[Cu(4,7-Phen)(SO_3CF_3)](PhNO_2)(H_2O)\}_\infty$  و  $\{[Cu(4,7-Phen)_2(SO_3CF_3)]\}_\infty$  می‌شود که دارای ساختار یک بعدی می‌باشند [۱۲۳-۱۲۷]. اگرچه در این ساختارها، یون‌های  $Cu(I)$  به سه لیگاند ۷،۴- فنانترولین متصل شده‌اند، اما دو لیگاند به فلز مرکزی به صورت پل اتصال یافته‌اند و لیگاندهای تک دندانه‌ای ۷،۴- فنانترولین در این دو ترکیب، متحمل برهم‌کنش  $\pi$ - $\pi$  می‌شوند تا بتوانند زنجیرها را به صفحه‌های دو بعدی، اتصال دهند. دو ترکیب توصیف شده اخیر، نشان می‌دهند که لیگاند ۷،۴- فنانترولین با وجود توانایی ایجاد پل دودندانه، به دلیل حجیم بودن و ایجاد ممانعت فضایی، می‌تواند به صورت تک دندانه‌ای نیز به فلز مرکزی کوئوردینه شود. از سوی دیگر این امکان نیز برای این لیگاند وجود دارد که به صورت پل دارای پیوند هیدروژنی عمل کند به

<sup>۱</sup> Trigonal

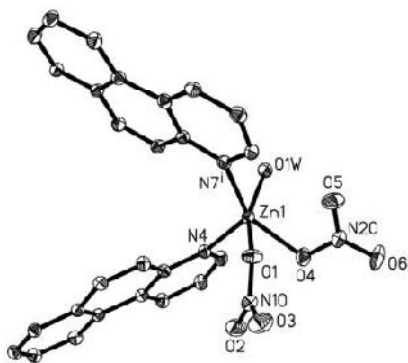
قسمی که هیچ یک از اتم‌های نیتروژن مربوط به حلقه‌های آروماتیکی آن نتوانند به فلز مرکزی متصل گردند.

واکنش‌های متنوعی از لیگاند ۷،۴-فنانترولین با دی‌هالیدهای  $MX_2$  که  $M = Co, Cu$  و  $X = Cl, Br$  همین‌طور نیترات‌های فلزی  $(M(II) = Cd, Zn, Ni, Cu)$  مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که در آن‌ها لیگاند ۷،۴-فنانترولین به صورت پل دودندانه عمل نموده و پلیمرهای کوئوردیناسیون یک بعدی را تشکیل می‌دهند [۱۲۸، ۱۲۹]. مطالعات نشان داده که در ساختار پلیمر  $[CoX_2(4,7-Phen)]_\infty$ ،  $X = Cl, Br$ ، اتم مرکزی، توسط دو اتم کلر و نیتروژن‌های لیگاند ۷،۴-فنانترولین (که به صورت پل دودندانه عمل می‌کنند)، شکل هندسی چهاروجهی را به خود می‌گیرد. ساختار حاصل به صورت زنجیر پلیمری یک‌بعدی زیگزاگی می‌باشد و هر لیگاند ۷،۴-فنانترولین طوری جهت‌گیری می‌کند که حلقه‌ی آروماتیک میانی آن، به طرف داخل زنجیر پلیمری و در راستای محور  $b$ ، قرار گیرد (شکل ۴-۱).

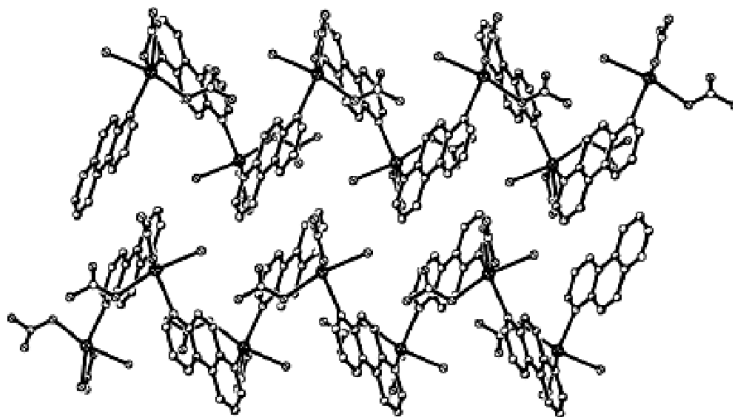


شکل ۴-۱ نمایش ساختار پلیمر کوئوردیناسیون  $[CoCl_2(4,7-Phen)]_\infty$  و نمایی از زنجیر زیگزاگی در این ساختار (b) [۱۲۸، ۱۲۹].

حلقه‌های هتروسیکل لیگاندهای ۷،۴-فنانترویلین موجود در زنجیره‌های مارپیچی مجاور هم در ساختار ترکیب  $[\text{CoCl}_2(4,7\text{-Phen})]_\infty$ ، متحمل برهم‌کنش  $\pi\text{-}\pi$  می‌شوند [۱۳۰]. از واکنش نمک نیترات  $\text{Zn(II)}$  با لیگاند ۷،۴-فنانترویلین، کریستال‌های بی‌رنگ  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(4,7\text{-Phen})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  تشکیل می‌شود. لیگاند ۷،۴-فنانترویلین در این ساختار به صورت پل دو دندانه به کاتیون فلز مرکزی کوئوردینه می‌شود و زنجیره‌های زیگزاگی را تشکیل می‌دهد [۱۲۲]. در کمپلکس  $\text{Zn(II)}$ ، کاتیون‌های فلزی  $\text{Zn(II)}$  آرایش شبه دوهرمی مثلثی را در اطراف خود دارا می‌باشد که ناشی از اتصال دو یون نیترات تک‌دندانه، دو لیگاند ۷،۴-فنانترویلین و یک مولکول آب به فلز مرکزی است (شکل ۱-۵a).



(a)



(b)

شکل ۱-۵ نمایش ساختار کمپلکس (a)  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(4,7\text{-Phen})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  و (b) برهم‌کنش  $\pi\text{-}\pi$  بین لیگاندهای ۷،۴-فنانترویلین در پلیمر کوئوردیناسیون  $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(4,7\text{-Phen})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  [۱۲۲].

زنجیره‌های موجود در ساختار پلیمر کوئوردیناسیون  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(4,7\text{-Phen})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  بسیار شبیه به کمپلکس مشابه دارای کاتیون  $\text{Cd(II)}$  می‌باشد و تفاوت ساختاری این دو، مربوط به