

كَلَامُ الْإِسْلَامِ



دانشگاه شهید چمران اهواز

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

(شیمی معدنی)

**عنوان:**

طراحی، سنتز و بررسی ساختار بلور ترکیباتی از روی (II) با استفاده از لیگاند انعطاف پذیر

1,1,3,3-tetrakis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)propane (tdmpp)

**استاد راهنما:**

دکتر عزیزاله بهشتی

**استاد مشاور:**

دکتر محمد کوتی

**نگارنده:**

افسون سرکارزاده

بهمن ماه ۱۳۹۲

تقدیم به پدر بزرگوارم

آنکه آفتاب مهرش در آستانه قلمم، پمچنان پابر جاست و هرگز غروب نخواهد کرد.

تقدیم به مادر عزیزتر از جانم

دریای بی کران فداکاری و عشق که وجودش برایم همه مهر است.

آن دو فرشته ای که از خواسته هایشان گذشتند، سختی ما را به جان خریدند و خود را سپربلای

مشکلات و ناملایمات کردند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده ام برسم.

تقدیم به برادرم علی که همواره در طول تحصیل تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات و وجودش

مایه دلگرمی من است.

تقدیم به خواهرم مهرنوش که وجودش شادی بخش و صفایش مایه آرامش من است.

سپاس و ستایش خدای را که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تلبان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درخشان. آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.

از استاد فاضل و اندیشمند جناب آقای دکتر عزیزاله بهشتی به عنوان استاد راهنما که همواره نگارنده را مورد لطف و محبت خود قرار داده اند، کمال تشکر را دارم. همچنین از جناب آقای دکتر محمد کوئی که زحمت مشاوره این پایان نامه را به عهده داشتند سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر عباس ترسلی و سرکار خانم دکتر زرجب خاتون (ها) جوادی که زحمت داوری این پایان نامه را قبول فرموده و با ارائه نظرات و پیشنهادات ارزشمند مراد بازنگری آن یاری رسانده اند کمال تشکر را دارم.

از مساعدت های بی شائبه جناب آقای دکتر کیاست ریاست محترم دانشکده علوم، جناب آقای دکتر نوری زاده مدیر محترم گروه شیمی و سرکار خانم دکتر طاهره صداقت معاونت محترم پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده علوم و اساتید بزرگوار گروه شیمی جناب آقای دکتر نوبخت و سرکار خانم دکتر سپیده سمیعی که در ارتقا علمی اینجانب مضائقه نمودند، امتنان فراوان دارم.

در پایان از کلیه دانشجویان تحصیلات تکمیلی و دوستان عزیزم، کیدافریبند، آرزو امامی، آذین نوشادیان و عذرا فلاحی فر که در طی این مدت خاطرات به یادماندنی در ذهنم رقم زدند، سپاسگزارم.

افسون سرکارزاده

## چکیده پایان نامه

نام خانوادگی: سرکارزاده	نام: افسون
<b>عنوان پایان نامه:</b> طراحی، سنتز و بررسی ساختار بلور ترکیباتی از روی (II) با استفاده از لیگاند انعطاف پذیر 1,1,3,3-tetrakis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)propane (tdmpp)	
استاد راهنما: دکتر عزیزاله بهشتی	استاد مشاور: دکتر محمد کوتی
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	
محل تحصیل: دانشگاه شهید چمران اهواز	دانشکده: علوم
تاریخ فارغ التحصیلی: بهمن ماه ۱۳۹۲	
تعداد صفحات: ۹۵	
<b>کلیدواژه‌ها:</b> کمپلکس‌های Zn(II)، ترکیبات کوئوردیناسیونی، لیگاند انعطاف پذیر چهاردندانه‌ای دارای اتم‌های دهنده‌ی نیتروژن	
<b>چکیده:</b> سه کمپلکس جدید $[Zn(tdmpp)_2H_2O](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (1)، $[Zn(NCS)Cl(tdmpp)]$ (2) و $[ZnI_2(tdmpp)]$ (3) سنتز و از لحاظ ساختاری مورد بررسی قرار گرفته‌اند. لیگاند ۱،۳،۳،۵-تتراکیس (۳-دی‌متیل‌پیرازولیل) پروپان (tdmpp) در ترکیبات ذکر شده، اولین مثال از لیگاند انعطاف پذیر چهاردندانه‌ای با اتم‌های دهنده نیتروژن است که به صورت لیگاند کی‌لیت‌ساز انتهایی به فلز مرکزی کوئوردینه شده است. یون پرکلرات در ترکیب $[Zn(tdmpp)_2H_2O](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ به صورت آنیون غیرکوئوردینه عمل می‌کند، درحالی‌که تیوسیانات و کلرید در ترکیب $[Zn(NCS)Cl(tdmpp)]$ و یدید در ترکیب $[ZnI_2(tdmpp)]$ در حوزه کوئوردیناسیونی فلز مرکزی شرکت دارند. توانایی کوئوردینه‌شدن این آنیون‌ها و برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی هم‌چون $C-H \dots X$ (X=O, Cl, I) و $C-H \dots \pi$ نقش اصلی در	

تعیین ساختار بلور این ترکیبات ایفا می‌کنند. در ترکیب  $[\text{Zn}(\text{tdmpp})_2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  اتم روی هندسه کوئوردیناسیونی دوهرمی‌مثلثی واپیچیده دارد که در آن کاتیون‌های  $[\text{Zn}(\text{tdmpp})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$  به وسیله پیوندهای هیدروژنی  $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$  به هم متصل شده و ساختار زنجیری یک بعدی را تشکیل می‌دهند. علاوه بر این زنجیرها توسط برهم‌کنش‌های  $\text{C}-\text{H}\dots\pi$  در یک شبکه سه بعدی گسترش می‌یابند. مولکول‌های خنثی  $[\text{Zn}(\text{NCS})\text{Cl}(\text{tdmpp})]$  و  $[\text{ZnI}_2(\text{tdmpp})]$  از طریق پیوندهای هیدروژنی  $\text{C}-\text{H}\dots\text{Cl}$  برای ترکیب  $[\text{Zn}(\text{NCS})\text{Cl}(\text{tdmpp})]$  و  $\text{C}-\text{H}\dots\text{I}$  برای ترکیب  $[\text{ZnI}_2(\text{tdmpp})]$  ساختارهای زنجیری یک بعدی در راستای محور کریستالوگرافی  $b$  تشکیل می‌دهند. این زنجیرها به وسیله برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی  $\text{C}-\text{H}\dots\pi$  به هم متصل شده و یک شبکه سه بعدی را ایجاد می‌کنند. به‌علاوه ترکیبات (4)  $[\text{ZnCl}_2(\text{tdmpp})]$  و (5)  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_4(\text{tdmpp})]$  نیز سنتز شده و ساختار آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

## فهرست مطالب

### فصل اول: مباحث نظری

- ۱-۱-۱- مقدمه ..... ۲
- ۲-۱- ترکیبات بسپاری ..... ۳
- ۱-۲-۱- ترکیبات بسپاری تشکیل شده از طریق پیوندهای کووالانسی ..... ۳
- ۲-۲-۱- ترکیبات بسپاری تشکیل شده از طریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی ..... ۸
- ۱-۲-۲-۱- ترکیبات بسپاری تشکیل شده از طریق پیوندهای هیدروژنی ..... ۹
- ۲-۲-۲-۱- ترکیبات بسپاری تشکیل شده از طریق سیستم  $\pi$  مزدوج ..... ۱۴
- ۳-۲-۲-۱- ترکیبات بسپاری تشکیل شده از طریق پیوندهای هیدروژنی و سیستم‌های دارای  $\pi$  مزدوج ..... ۱۸
- ۳-۱- لیگاندهای آلی با اتم‌های دهنده نیتروژن ..... ۲۱
- ۱-۳-۱- مقدمه ..... ۲۱
- ۲-۳-۱- لیگاندهای انعطاف‌ناپذیر با اتم‌های دهنده نیتروژن ..... ۲۲
- ۳-۳-۱- لیگاندهای انعطاف‌پذیر با اتم‌های دهنده نیتروژن ..... ۲۴
- ۴-۳-۱- لیگاندهای چهاردندانه‌ای انعطاف‌ناپذیر و انعطاف‌پذیر ..... ۲۶
- ۱-۴-۳-۱- لیگاندهای چهاردندانه‌ای انعطاف‌ناپذیر و انعطاف‌پذیر دارای حلقه پیرازول ..... ۲۷
- ۲-۴-۳-۱- لیگاندهای چهاردندانه‌ای انعطاف‌ناپذیر و انعطاف‌پذیر دارای حلقه ایمیدازول ..... ۳۱

۳۶-۳-۴-۱-۳- لیگاندهای چهاردندانه‌ای انعطاف‌ناپذیر و انعطاف‌پذیر دارای حلقه پیریدین.....

## فصل دوم: مباحث عملی

۴۳-۱-۲- شرایط عمومی کارهای عملی.....

۴۴-۲-۲- تهیه مواد اولیه.....

۴۴-۱-۲-۲- تهیه لیگاند ۱،۱،۳،۳-تتراکس (۳ و ۵-دی‌متیل‌پیرازولیل) پروپان tdmpp.....

۴۵-۳-۲- تهیه کمپلکس‌های Zn(II).....

۴۵-۱-۳-۲- تهیه بلور کمپلکس  $[Zn(tdmpp)_2H_2O](ClO_4)_2.H_2O$ .....

۴۶-۲-۳-۲- تهیه بلور کمپلکس  $[ZnNCSCl(tdmpp)]$ .....

۴۷-۳-۳-۲- تهیه بلور کمپلکس  $[ZnI_2(tdmpp)]$ .....

۴۸-۴-۳-۲- تهیه بلور کمپلکس  $[ZnCl_2(tdmpp)]$ .....

۴۹-۴-۲- تلاش جهت تهیه ترکیبات بسیاری از فلزهای مختلط ناجور هسته.....

۴۹-۱-۴-۲- تلاش برای تهیه بسیار  $\{[Zn(tdmpp)_2][HgCl_4(tdmpp)]\}_n$ .....

## فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۵۲-۱-۳- تکنیک و روش‌های سنتزی.....

۵۲-۲-۳- بررسی ساختار بلورهای سنتزی از Zn(II).....

۵۳-۱-۲-۳- ساختار بلور  $[Zn(tdmpp)_2H_2O](ClO_4)_2.H_2O$ .....



- ۵۹.....[Zn(NCS)Cl(tdmpp)] ساختار بلور ۲-۲-۳
- ۶۲..... [ZnI<sub>2</sub>(tdmpp)] ساختار بلور ۳-۲-۳
- ۶۸.....[ZnCl<sub>2</sub>(tdmpp)] ساختار بلور ۴-۲-۳
- ۷۰..... ۳-۳- تلاش جهت تهیهی ترکیبات بسیاری از فلزهای مختلط ناجور هسته.
- ۷۱..... [Hg<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(tdmpp)] ساختار بلور ۱-۳-۳
- ۷۵..... ۴-۳- مطالعهی طیف‌بینی.
- ۷۵..... ۱-۴-۳- بررسی طیف مادون‌قرمز لیگاند tdmpp
- ۷۵..... ۲-۴-۳- بررسی طیف مادون‌قرمز بلورهای سنتز شده.
- ۷۷..... ۵-۳- نتیجه‌گیری.

#### فصل چهارم: طیف‌ها، منابع، واژه‌نامه

- ۷۹..... طیف‌ها
- ۸۵..... منابع
- ۸۹..... واژه‌نامه

# فصل اول

مباحث نظری

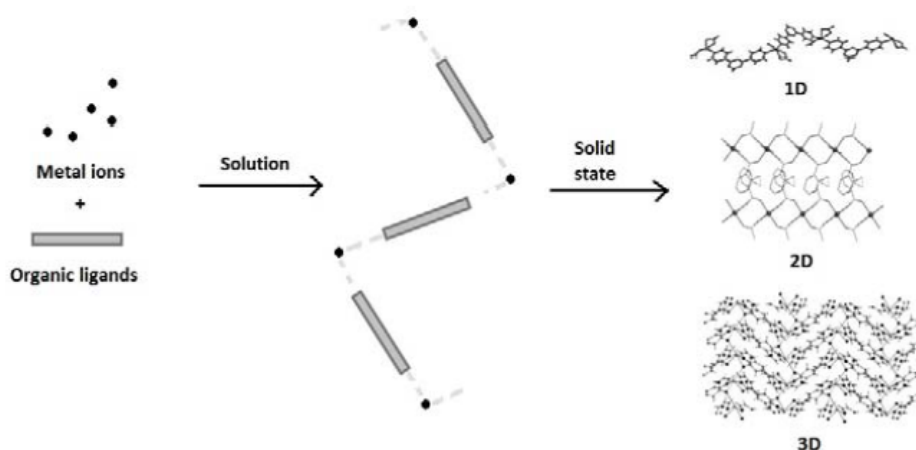
شیمی کوئوردیناسیون فلزات واسطه منجر به طراحی و گسترش گونه‌های جدید با ساختار منحصربه‌فرد و ویژگی‌های عملکردی شده است. در حال حاضر تلاش‌های قابل توجهی در طراحی معماری لیگاندهای خاص در شیمی سنتزی و کاربردی صورت گرفته است [۱]. گذشت ۱۱۹ سال شاهد رشد فوق‌العاده‌ای در شیمی کوئوردیناسیون، منجر به پیشرفت در درک ما از سنتز، ساختار و واکنش‌پذیری کمپلکس‌های جدیدی از کمپلکس‌های ساده فلز - لیگاند تا ترکیبات بسپاری گسترده، شده است [۲]. وظیفه مهم مهندسی بلور سنتز ترکیبات بسپاری با خواص مورد انتظار است؛ این ویژگی‌ها باعث کاربرد گسترده آن‌ها به منظور ذخیره‌سازی گازها [۳]، جداسازی مولکولی [۴]، کاتالیزورهای شیمیایی [۵]، حس‌گرهای شیمیایی [۶]، تبادل یون [۷] و تحویل دارو [۸] شده است. به دلیل تاثیر عوامل مختلف در ساخت ترکیبات بسپاری، تحقیقات گسترده‌ای روی عوامل موثر بر ساخت و ساز این ترکیبات به عنوان یک چالش در نظر گرفته شده است. این عوامل به‌طور عمده شامل لیگاندهای آلی، یون‌های فلزی، مقدار pH محلول، اثر حلال، دما، آنیون مخالف و نسبت فلز به لیگاند می‌باشد [۹]. به‌طور کلی وجود دو نوع برهم‌کنش مختلف شامل پیوندهای کووالانسی و نیروهای بین مولکولی غیرکووالانسی در ساخت معماری‌های مولکولی، منجر به تقسیم‌بندی ترکیبات بسپاری به دو دسته می‌شوند؛ دسته اول ترکیبات بسپاری که از طریق پیوندهای کووالانسی تشکیل می‌شوند و دسته دوم ترکیبات بسپاری که از طریق برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی ایجاد می‌شوند [۱۰].

۱-۲- ترکیبات بسپاری

۱-۲-۱- ترکیبات بسپاری تشکیل شده از طریق پیوندهای کووالانسی

این نوع ترکیبات بسپاری را می‌توان به عنوان مواد با وزن مولکولی زیاد متشکل از تکرار زیرواحدهای متصل شده با پیوندهای کووالانسی تعریف کرد. ترکیبات بسپاری سیستم‌های بی‌نهایت هستند که از یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی به عنوان واحدهای اصلی ابتدایی متصل شده از طریق پیوند کووالانسی ساخته شده است. این ترکیبات فلز-لیگاند به صورت بی‌نهایت در یک، دو و سه بعد گسترش می‌یابند. این تعریف شامل انواع زیادی از مواد حاوی اتم‌های فلزی و مولکول‌های آلی با ویژگی‌های بسیار متفاوت، از آمورف بودن مواد تا کریستالی بودن آن‌ها و یا از مواد جامد بدون منفذ تا مواد دارای تخلخل زیاد است. در این بین طراحی مبتکرانه لیگاندها و انتخاب مناسب یون‌های فلزی یک کلید برای دست‌یابی به ترکیبات بسپاری مورد نظر است [۱۱].

ترتیب اجزا در ترکیبات بسپاری اغلب در حالت جامد قرار دارد. در ابتدا واحدهای سازنده از طریق پیوندهای کووالانسی، واحدهای مولکولی کوچکی را در محلول تشکیل می‌دهند سپس طی فرآیند خودتجمعی، ترکیبات بسپاری به وسیله برهم‌کنش‌های مشابه رشد و گسترش می‌یابند (شکل ۱-۱) [۱۲]. ترکیبات بسپاری خانواده‌ای از ترکیبات هستند که از طریق گسترش ترکیبات کوئوردیناسیونی طی عمل بسپارش ایجاد می‌شوند [۱۳].



شکل (۱-۱): شمایی از تشکیل ترکیبات بسیاری از طریق پیوندهای کووالانسی.

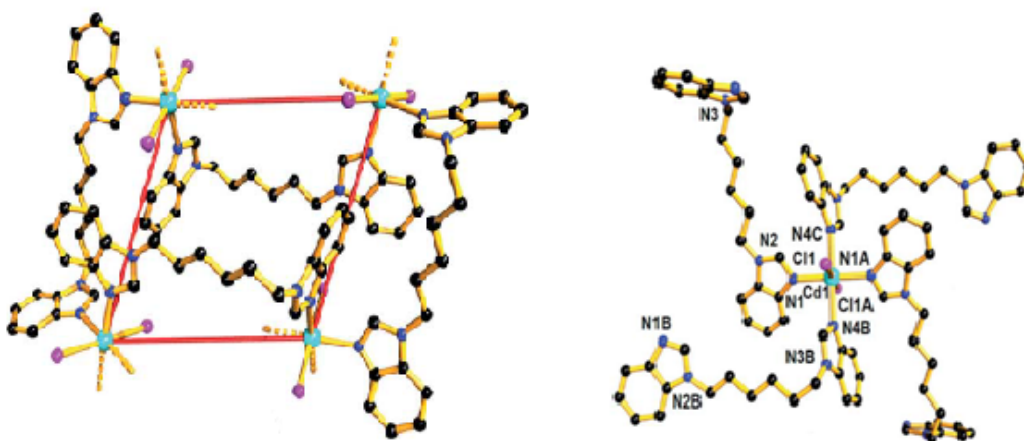
جینگ (Jing) و همکارانش ترکیبات بسیاری یک، دو و سه بعدی جدیدی از فلزت روی و کادمیم با لیگاند 1,1'-(1,6-hexanediyl)bis-1H-benzimidazole (hbbm) سنتز کرده‌اند. آن‌ها نشان دادند که این ترکیبات فقط از طریق پیوندهای کووالانسی در شبکه‌های یک، دو و سه بعدی گسترش یافته‌اند [۱۴]. واکنش نمک  $ZnCl_2$  با لیگاند hbbm منجر به تشکیل ترکیب بسیاری یک بعدی با فرمول  $[ZnCl_2(hbbm)]_n$  شد (شکل ۱-۲). این ترکیب از واحدهایی شامل یک جزء  $ZnCl_2$  و یک مولکول hbbm تشکیل شده است که در آن لیگاندها به صورت پل قرار گرفته و واحدهای  $ZnCl_2$  را به هم متصل می‌کند. هر اتم فلز روی به دو اتم نیتروژن از لیگاند hbbm و دو آنیون  $Cl^-$  کوئوردینه شده است و یک هندسه چهاروجهی واپیچیده تشکیل می‌دهد. واکنش نمک  $CdCl_2$  با لیگاند hbbm منجر به سنتز ترکیب بسیاری شده که دارای شبکه دو بعدی با فرمول  $[CdCl_2(hbbm)_2]_n$  می‌باشد. اتم مرکزی کادمیم دارای هندسه کوئوردیناسیونی هشت‌وجهی واپیچیده است، به طوری که چهار اتم نیتروژن از چهار لیگاند hbbm در محور استوایی به اتم

## فصل اول : مباحث نظری

فلزی متصل شده است و دو اتم کلر به صورت انتهایی در موقعیت محوری به فلز کادمیم کوئوردینه می‌شوند (شکل ۱-۳، الف). هر لیگاند بین دو اتم کادمیم، که هر کدام از آنها به طور جداگانه به چهار گروه بنزایمیدازولی از چهار لیگاند کوئوردینه شده است، به صورت پل عمل کرده و باعث اتصال آنها به هم و تشکیل واحدهای  $[Cd_4Cl_8(hbbm)_4]$  می‌شود (شکل ۱-۳، ب).



شکل (۱-۲): زنجیر بسیاری یک بعدی ترکیب  $[ZnCl_2(hbbm)]_n$ .

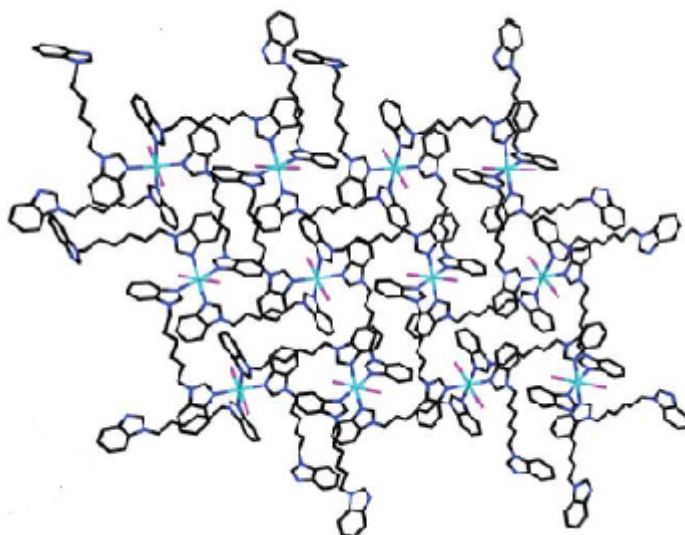


(ب)

(الف)

شکل (۱-۳): الف) نحوه کوئوردینه شدن لیگاند اطراف فلز کادمیم ب) نمایی از واحدهای  $[Cd_4Cl_8(hbbm)_4]$  در ترکیب بسیاری  $[CdCl_2(hbbm)_2]_n$ .

در نهایت این واحدها باعث گسترش ساختار به صورت یک شبکه دو بعدی می‌شوند (شکل ۱-۴).

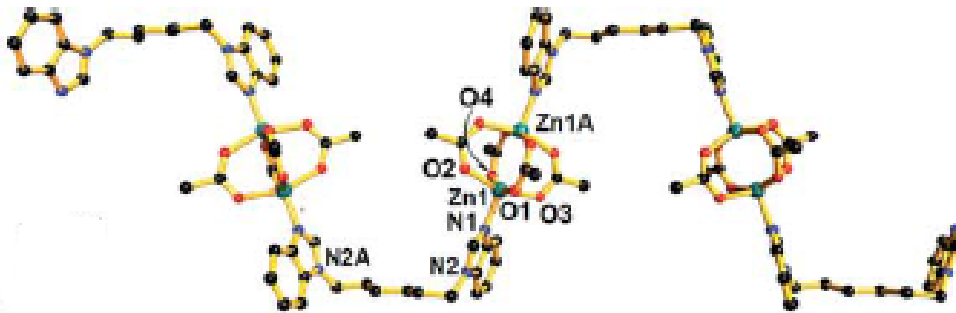


شکل (۱-۴): شبکه دو بعدی حاصل شده در راستای صفحه *ab*.

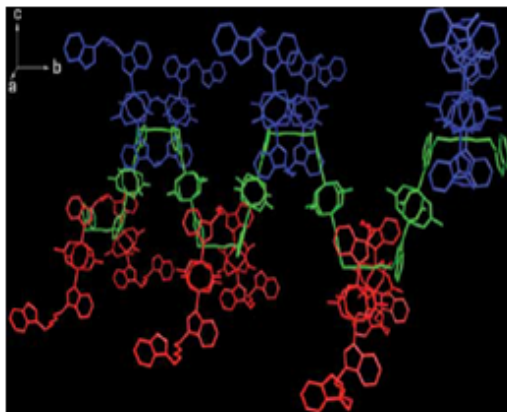
واکنش  $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$  با لیگاند *hbbm* منجر به دستیابی به یک شبکه بسپاری سه بعدی با فرمول  $[Zn_2(\mu-OAc)_4(hbbm)]_n$  می‌شود که در آن چهار لیگاند آنیونی  $OAc^-$  بین دو یون  $Zn(II)$  به صورت پل قرار گرفته و واحدهای  $[Zn_2(\mu-OAc)_4]$  را تشکیل می‌دهند. هر اتم فلزی روی در این واحد با داشتن هندسه هرم مربع‌القاعده به یک اتم نیتروژن از یک لیگاند *hbbm* در موقعیت محوری متصل شده و چهار اتم اکسیژن از چهار لیگاند آنیونی  $OAc^-$  محور استوایی را اشغال می‌کنند. سپس واحدهای  $[Zn_2(\mu-OAc)_4]$  توسط لیگاند پل‌ساز *hbbm* به هم متصل می‌شوند و زنجیر بسپاری یک بعدی را در امتداد محور *c* تشکیل می‌دهند (شکل ۱-۵). هر یک از زنجیرها (قرمز رنگ) با زنجیر مجاور (آبی رنگ) باعث گسترش ساختار لایه‌ای دو بعدی در صفحه *ac* می‌شوند (شکل ۱-۶، الف). در نهایت با گسترش شبکه در امتداد محور *b* (سبز رنگ) منجر به

## فصل اول : مباحث نظری

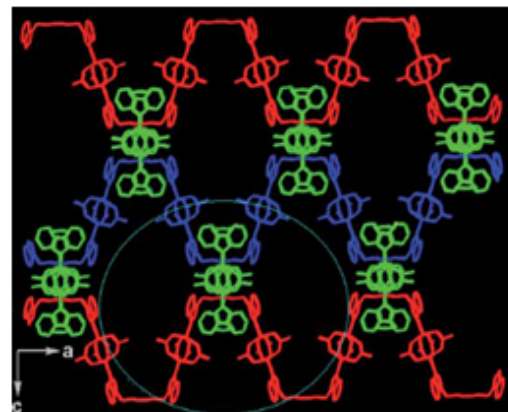
نفوذ لایه‌ها به صورت عمود بر هم (شکل ۱-۶، ب) شده و یک شبکه منحصربه‌فرد سه بعدی را ایجاد می‌کنند. همان‌طور که در شکل (۱-۷) مشاهده می‌شود در تمام ترکیبات، تنها پیوند کووالانسی مسئول گسترش ساختار و ابعاد شبکه می‌باشد و هیچ نوع برهم‌کنش غیرکووالانسی وجود ندارد.



شکل (۱-۵): ساختار زنجیر U شکل در راستای محور *a* کریستالوگرافی.



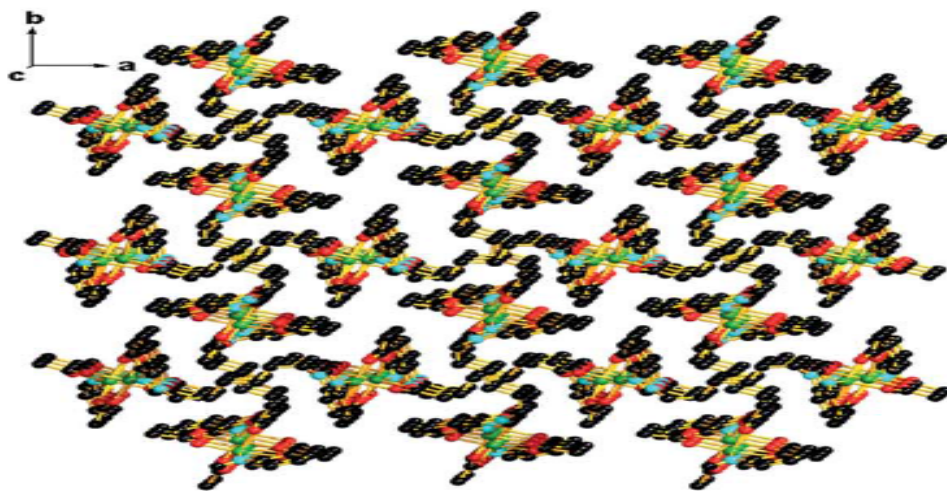
(ب)



(الف)

شکل (۱-۶): (الف) ساختار شبکه‌ای دو بعدی در راستای صفحه *ac* (ب) نفوذ لایه‌ها به صورت عمود بر هم.





شکل (۷-۱): نمایی از ساختار  $[Zn_2(\mu-OAc)_4(hbbm)]_n$  با شبکه سه بعدی.

### ۱-۲-۲- ترکیبات بسیاری تشکیل شده از طریق برهم کنش های غیر کووالانسی

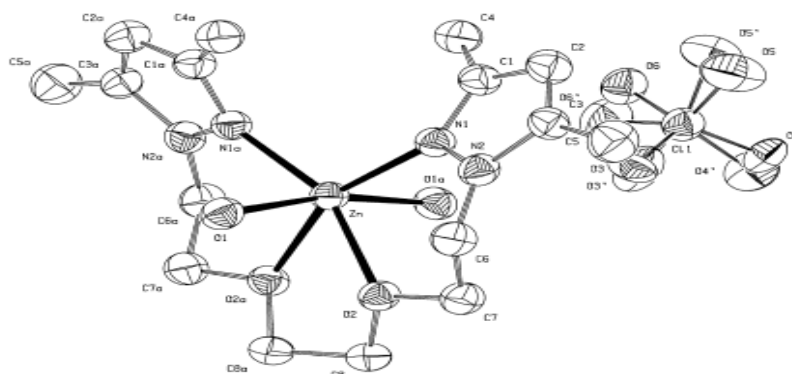
برهم کنش اولیه در فرآیند تشکیل کمپلکس های فلزی بین یک اتم فلزی و یک اتم دهنده الکترون مانند نیتروژن، اکسیژن و یا گوگرد است. تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیونی از طریق الکترون-دهندگی زوج الکترون آزاد لیگاند در نقش باز لوئیس، به کاتیون فلزی به عنوان اسید لوئیس است و نتیجه آن برهم کنش های الکتروستاتیک بین فلز مرکزی با بار مثبت و لیگاند قطبیده با بار منفی می باشد. این پیوندهای کووالانسی منجر به برهم کنش های قوی بین فلز - لیگاند می شوند. قدرت این برهم کنش ها به فلز خاصی که درگیر است، بسیار وابسته است. با این حال، در بیش تر موارد این ها تنها برهم کنش نیستند که مسئول کنترل شکل و ساختار نهایی کمپلکس می باشند. سایر برهم کنش های ضعیف معمولاً نقش مهمی در ارایه پایداری ترمودینامیکی ساختار نهایی و همچنین دستیابی به ساختارهایی با ابعاد بالاتر ایفا می کنند؛ از این رو آن ها را برهم کنش های

ثانویه می‌نامند. هر کدام از این برهم‌کنش‌ها به طور جداگانه ضعیف هستند اما ترکیبی از این برهم‌کنش‌ها می‌تواند بسیار مهم باشد. تاکنون تحقیقات گسترده‌ای در زمینه کمپلکس‌های فلز - آلی از طریق پیوندهای کووالانسی صورت گرفته است و کم‌تر به ترکیبات کوئوردیناسیونی از طریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی توجه شده است. استفاده از برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی مثل پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های دارای سیستم  $\pi$  مزدوج یکی از استراتژی‌های مفید و قابل انعطاف برای طراحی شبکه‌های گسترش‌یافته از کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی تک پار مجزا است [۱۵].

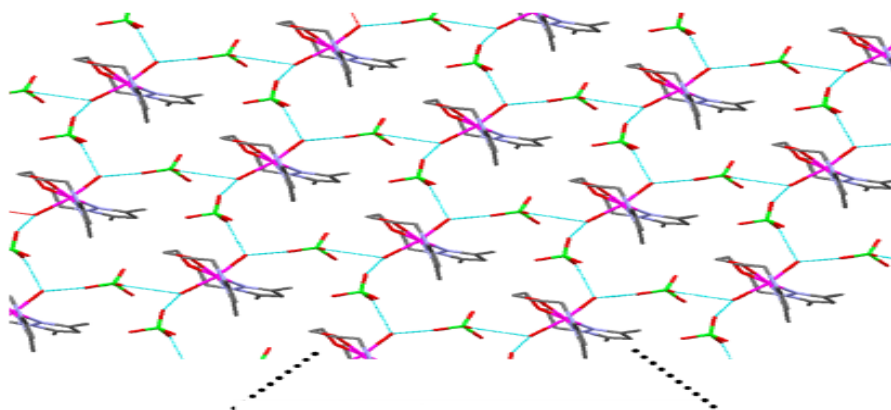
### ۱-۲-۲-۱- ترکیبات بسپاری تشکیل شده از طریق پیوندهای هیدروژنی

پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی در کمپلکس‌های فلزی و کاربردهای آن‌ها ایفا می‌کنند. پیوند هیدروژنی با وجودی که یک پیوند ضعیفی است، اما از برهم‌کنش‌های واندروالسی قوی‌تر است. در نتیجه پیوند هیدروژنی در مهندسی بلور ترکیبات معدنی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در واقع در نبود پیوندهای کوئوردیناسیونی قوی، پیوندهای هیدروژنی ضعیف می‌توانند در جهت‌دهی به گسترش بلور مورد استفاده قرار بگیرند؛ بر این اساس ترکیبات بسپاری متعددی شناخته شده است [۱۶]. اهمیت پیوندهای هیدروژنی ضعیف به خصوص آن‌هایی که شامل گروه‌های دهنده C-H هستند باعث به رسمیت شناختن آن‌ها در مهندسی بلور شده است. فراوانی گروه‌های دهنده C-H در لیگاندهای آلی مستلزم آن است که پیوندهای هیدروژنی C-H...A ( $A = O, N$ ) در نظر گرفته شوند. آکروی و لینن (Aakeroy and Leinen) بر این عقیده بودند که به‌طورکلی، برهم‌کنش‌های C-H...X باعث برقراری تعادل بین پیوندهای قوی‌تر موجود در

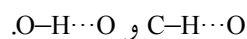
شبکه‌های کوئوردیناسیونی می‌شود [۱۷]. در سال ۲۰۱۲ گویرو (Guerrero) و همکارانش با به- کاربردن لیگاند 1,8-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-3,6-dioxaoctane ligand (L) دو کمپلکس با واحدهای تک‌پاری با فلزاتی با آرایش الکترونی  $d^{10}$  مانند  $Zn(II)$ ،  $Cd(II)$  سنتز کردند و هم‌چنین تاثیر برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی مثل پیوندهای هیدروژنی را در گسترش شبکه و ایجاد ترکیبات بسیاری بررسی کردند [۱۸]. ساختار کمپلکس با فلز روی از واحدهای تک‌پاری مجزا  $[Zn(H_2O)_2(L)]^{2+}$  و دو آنیون پرکلرات تشکیل شده است (شکل ۱-۸). اتم روی به دو مولکول آب و دو اتم نیتروژن پیرازولی و دو اتم اکسیژن اتری کوئوردینه شده است و با حوزه کوئوردیناسیونی  $[Zn(Npz)_2O_4]$ ، هندسه کوئوردیناسیونی هشت‌وجهی واپیچیده را نشان می‌دهد. از کی‌لیت شدن اتم‌های نیتروژن و اتم‌های اکسیژن لیگاند (L) به اتم فلز مرکزی، حلقه‌های شش ضلعی و پنج ضلعی تشکیل می‌شوند. پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی  $C-H \cdots O$  بین اتم‌های هیدروژن گروه‌های  $CH_2$  و  $CH_3$  و اکسیژن آنیون پرکلرات و پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی  $Cl-O \cdots H-O$  بین آنیون پرکلرات و مولکول آب کوئوردینه شده منجر به گسترش شبکه کمپلکس در دو بعد می‌شود. قابل توجه است که برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  بین حلقه‌های پیرازول در این کمپلکس مشاهده نمی‌شود (شکل ۱-۹). برخلاف کمپلکس  $[Zn(L)](ClO_4)_2$ ، در یک کمپلکس از فلز کادمیم، یکی از آنیون‌های پرکلرات کوئوردینه شده است و واحدهای تک‌پاری مجزای  $[Cd(H_2O)(ClO_4)(L)]^+$  تشکیل می‌شوند.



شکل (۸-۱): محیط کوئوردیناسیونی اطراف فلز روی در ترکیب  $[Zn(L)](ClO_4)_2$ .



شکل (۹-۱): نمایی از شبکه دو بعدی ترکیب بسیار  $[Zn(L)](ClO_4)_2$  حاصل از برهم کنش‌های بین مولکولی



اتم کادمیم در این ترکیب به اتم اکسیژن یک آنیون پرکلرات و یک مولکول آب و دو اتم نیتروژن پیرازولی و دو اتم اکسیژن اتری متصل شده و حوزه کوئوردیناسیونی  $[Cd(Npz)_2O_4]$  را نشان می‌دهد که در نهایت منجر به تشکیل هندسه کوئوردیناسیونی هشت‌وجهی واپیچیده می‌شود. در این‌جا نیز لیگاند (L) به شیوه NOON کوئوردینه شده و تشکیل حلقه‌های شش ضلعی و پنج ضلعی می‌دهد (شکل ۱۰-۱). همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار دوپار از طریق پیوند هیدروژنی بین مولکولی  $C-H \cdots O$  بین اتم‌های هیدروژن گروه‌های  $CH_2$  و  $CH_3$  و اکسیژن آنیون