

ساخтар بلوری پلیمر هم آرای سه بعدی از کادمیم، منیزیم و سدیم با بنزن ۱ و ۲ و ۴ و ۵-اسید تترا کربوکسیلیک

زهرا محمدی، معصومه طباطبایی*، رضیه موهبت

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، یزد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۷/۴، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۹/۳)

چکیده: از واکنش کلرید منیزیم، نیترات کادمیم با اسید (bata) بنزن-۱ و ۲ و ۳ و ۴ تتراکربوکسیلیک در حل آب و در جصور NaOH، کمپلکس پلیمری با فرمول $(\text{Cd}(\text{bta})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mg}_{0.5}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تهیه شد. ساختار بلوری کمپلکس با پراش پرتوی X تعیین شد. نتایج نشان می‌دهد که هر واحد بیتقارن این پلیمر هم آرا شامل کادمیم (II)، سدیم و منیزیم با نسبت مولی ۱ : ۱ : ۰/۵ است. سه کاتیون فلزی با اکسیژن‌های بنزن-۱ و ۲ و ۴ و ۵-کربوکسیلات به هم وصل شده‌اند. بنزن-۱ و ۲ و ۴ و ۵-کربوکسیلات هم به صورت دو دندانه و هم یک دندانه به کاتیون‌های فلزی متصل شده و پلیمر هم آرای سه بعدی با سه فلز مختلف را ایجاد کرده است.

واژه‌های کلیدی: کمپلکس سه فلزی، پلیمر هم آرای، بنزن-۱ و ۲ و ۴ و ۵-کربوکسیلات.

مقدمه

هیدروژنی، انباستگی $\pi-\pi$ و پیوندهای واندروالس نیز باشد که در مراحل خودسامانی باعث رشد پلیمرها در ابعاد بیشتر می‌شوند. نوع کاتیون فلزی، لیگاند و شرایط واکنش نقش تعیین کننده‌ای در تشکیل پلیمرهای هم آرا دارد. روش انت از برای اتصال یون‌های فلزی و تشکیل پلیمر وجود دست کم یک لیگاند پل شونده ضروری است. از میان لیگاندهای پل شونده، اسیدهای پلی کربوکسیلیک اهمیت بسیاری دارند و می‌توانند نقش مهمی در تشکیل قطعه‌های فلزی ایفا کنند. اسیدهای پلی کربوکسیلیک در محلول‌های آبی یک یا چند پروتون از دست داده و یون‌های کربوکسیلات به صورت یک‌دانه یا دو‌دانه و بسته به نوع آبیون تشکیل شده بین دو یا چند یون فلز پل می‌شوند [۱-۷]. از میان اسیدهای پلی کربوکسیلیک، بنزن-۱ و ۲ و ۳ و ۴ تتراکربوکسیلیک اسید نقش مهمی در تشکیل پلیمرهای چندبعدی دارد [۸-۱۰]. در این پژوهش، از اسید بنزن-۱ و ۲ و ۳ و ۴ تتراکربوکسیلیک (bata) به عنوان لیگاند پل شونده و از کاتیون‌های فلزی منیزیم و کادمیم استفاده شد. پروتون زدایی از اسید بنزن-۱ و ۲ و ۴ و ۵- تتراکربوکسیلیک با

پلیمر هم آرا (کنوردیناسیونی) یک اصطلاح کلی برای زنجیره‌های نامتناهی از لیگاندهای پل دهنده بین یون‌های فلزی تشکیل شده است. این اصطلاح گسترده وسیعی از علم طراحی و ساختن ساختارها از زنجیره‌های به نسبت ساده یک بعدی با لیگاندهای کوچک پل دهنده چون سینایید تا ساختارهای بزرگ متخلخل شامل خوش‌های فلزی و لیگاندهای بزرگ آلی را در بر می‌گیرد [۱۱]. پلیمرهای هم آرا دارای کاربردهای گسترده‌ای چون ذخیره‌سازی سوت، جداسازی، کاتالیزوری، داروسانی و نیز ویژگی‌های فیزیکی مطلوب مغناطیسی، رسانایی، نورتابی و غیره هستند [۲-۵]. این ترکیبها بعنوان دسته‌ای از مواد متخلخل میکرو یا مزمومتری بدلیل نسبت سطح به حجم بالا، منظم بودن و انعطاف‌پذیری، توجه شیمیدانان را به خود جلب نموده‌اند [۶]. پلیمرهای هم آرا ممکن است یک بعدی، دو بعدی و یا سه بعدی با پیوندهای کنوردیناسیونی باشند. همچنین آنها ممکن است واحدهای ساختاری افرون بر برهمکنش‌های کنوردیناسیونی شامل نیروهای ضعیفی چون پیوندهای

ساختار بلوری کمپلکس هر واحد مونومر در پلیمر هم آرای $\{[Cd(bta)Na(H_2O)_4Mg_5].2H_2O\}_n$ شامل سه کاتیون کادمیم، سدیم و منیزیم با نسبت‌های ۲ : ۱ و دو مولکول آب غیرکثورده است. این نخستین پلیمر هم آرا از بنزن-۱و۳و۴-تتراکربوکسیلات شامل سه هسته فلزی متفاوت و با عده‌های هم آرایی مختلف است (شکل ۱). بررسی ساختار بلورنگاری آن نشان می‌دهد که دارای سیستم بلوری تک میل و گروه فضایی $P2_{1/c}$ است. چکیده‌ای از داده‌های بلورشناسی ترکیب در جدول ۱ و برخی از طول پیوندها و زاویه پیوندها در جدول ۲ آورده شده است. هر چهار گروه کربوکسیلات در ترکیب با فلزات درگیر هستند. گروه کربوکسیلات بر کربن ۱ شامل اتم‌های اکسیژن O1 و O2 به صورت دودنده به یک اتم کادمیم و گروه کربوکسیلات بر کربن ۴ شامل اکسیژن‌های O5 و O6 نیز به صورت دودنده به یک اتم کادمیم دیگر متصل هستند. گروه کربوکسیلات ۱ افزون بر اینکه به صورت دودنده به کادمیم کثورده شده، به واسطه O1 به یک اتم سدیم و از طریق O2 نیز به یک اتم دیگر سدیم پل شده است. کربوکسیلات بر کربن ۲ شامل اکسیژن‌های O3 و O4 و بر کربن ۵ شامل O7 و O8 به صورت لیگاندهای دو سر دنده به دو یون فلزی (O3 به کادمیم، O4 به سدیم، O7 به کادمیم و O8 به منیزیم) کثورده شده است و به این ترتیب هر لیگاند بنزن-۱و۳و۴-۵-تتراکربوکسیلات چهار اتم کادمیم، دو اتم سدیم و دو اتم منیزیم را به هم متصل می‌کند. پل‌های کربوکسیلات باعث گستردگی پلیمر در سه بعد شده‌اند (شکل ۲).

هیدروکسید سدیم انجام شد که یون‌های سدیم در ساختار ترکیب مشاهده و کمپلکس با سه نوع فلز مختلف با فرمول $\{[Cd(bta)Na(H_2O)_4Mg_{0.5}].2H_2O\}_n$ تشکیل شد.

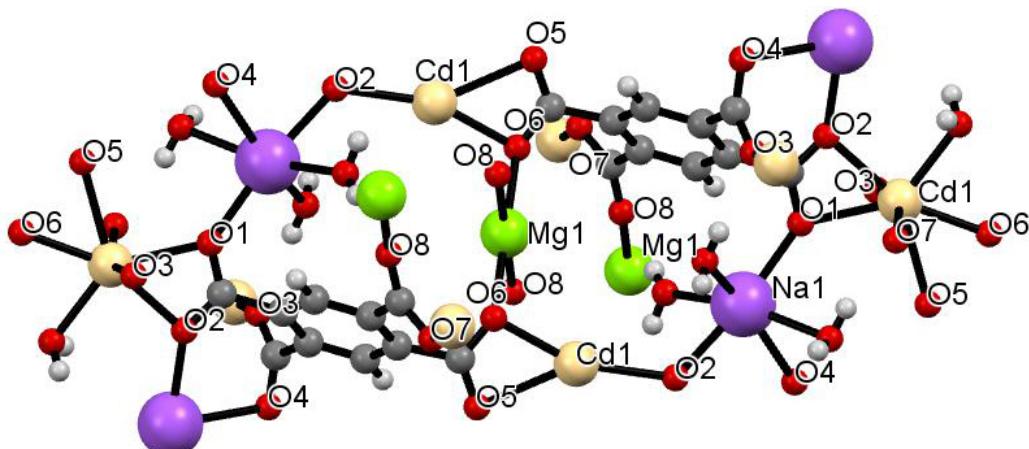
کار تجربی

مواد به کار رفته در این پژوهش از شرکت مرک خریداری و بدون خالص‌سازی به کار رفتند.

مقدار g ۰,۵۰۸ (۲) اسید بنزن ۱ و ۲ و ۴ و ۵-تتراکربوکسیلیک در ۱۵ mL آب مقطر حل شد و به سود ۱M آن قطره قطره افزوده شد تا pH محلول به ۶ رسید. پس از اینکه محلول یک ساعت در محیط آرمایشگاه بهم زده شد، به آن ۰,۶۱۷ g (۲) نیترات کادمیم ۴ آبه و ۰,۱۹۰ g (۲) کلر منیزیم ($MgCl_2$) افزوده شد. مخلوط واکنش برای ۴ ساعت تعطیر گردید. رسوب شکل گرفته صاف شد و محلول زیر صافی برای تهیه بلور در دمای ۴ °C نگهداری گردید. بلورهای زرد کم رنگ پس از چهار هفته تشکیل شدند. Shimadzu 470 طیف فروسرخ (IR) با نمونه طیفسنج مدل KBr ثبت در گستره ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ و با استفاده از قرص (XRD) شد. ساختار بلوری براساس پراش‌سنگی پرتوی ایکس با دستگاه مدل IPDSI stoe تعیین شد.

نتایج و بحث

از واکنش نیترات کادمیم دواهه و کلرید منیزیم با اسید بنزن-۱و۳و۴-۵-تتراکربوکسیلیک در حضور NaOH پلیمر هم آرای جدیدی از سه فلز مختلف با فرمول مولکولی $\{[Cd(bta)Na(H_2O)_4Mg_5].2H_2O\}_n$ تشکیل شد.



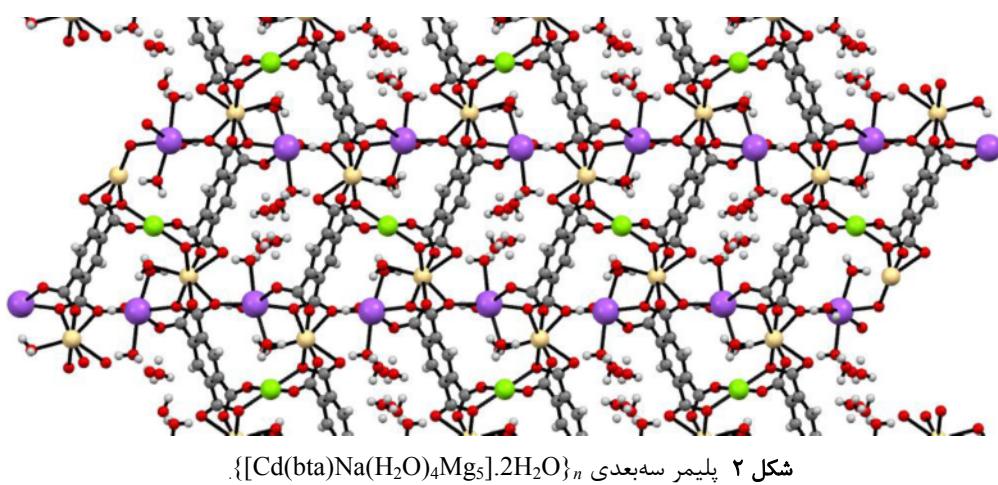
شکل ۱ نمایشی از ساختار مولکولی پلیمر هم آرای $\{[Cd(bta)Na(H_2O)_4Mg_5].2H_2O\}_n$

جدول ۱ داده‌های بلورشناسی ترکیب تهیه شده.

$C_{10}H_{14}CdMg_{0.50}NaO_{14}$	فرمول
۵۰۵۷۶	وزن فرمولی (گرم بر مول)
۰,۲۸۵۰, ۱,۰۰, ۰,۰۸	اندازه بلور (میلی متر مکعب)
تک میل	سیستم بلوری
$P2_1/c$	گروه فضایی
۶۳۳۱۳(۲)	$a(\text{\AA})$
۱۳,۱۸۶۲(۵)	$b(\text{\AA})$
۱۳,۳۴۱۴(۵)	$c(\text{\AA})$
۹۰,۰۰	$\alpha(^{\circ})$
۹۳,۰۷۶۳(۱۷)	$\beta(^{\circ})$
۹۰,۰۰	$\gamma(^{\circ})$
۱۵۲۹,۰۴	حجم یاخته یکه (پیکومتر مکعب)
۴	تعداد ملکول در یاخته یکه
۲,۱۹۷	چگالی (میلی گرم بر مترمکعب)
۱۷۳(۲)	دما (کلوین)
-۲۱< I <۲۰۱, -۱۵< k <۱۵, -۷< h <۷	h, k, l
۰,۰۳۰۲	R
۰,۰۷۹۲	WR ₂
۵۰۰۴	تعداد بازتاب های کل
۲۸۶	تعداد پارامترهای مستقل

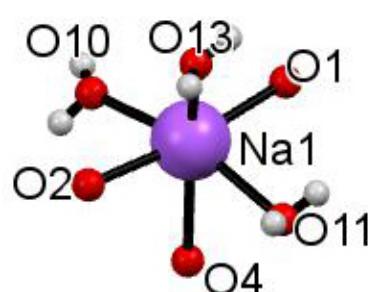
جدول ۲ برخی از طول پیوندها و زاویه‌ای پیوندی در ترکیب تهیه شده.

زاویه پیوند (درجه)	پیوند	(\AA) طول پیوند)	پیوند
۱۵۷,۱۲(۱۰)	O3- Cd1- O7	۲,۳۰۵(۳)	Cd1-O3
۸۷,۶۹(۱۰)	O3 -Cd1- O6	۲,۳۰۸(۳)	Cd1- O7
۱۰۰,۶۰(۹)	O7- Cd1- O6	۲,۳۲۸(۳)	Cd1- O6
۱۰۸,۶۵(۱۰)	O3- Cd1- O9	۲,۳۷۰(۳)	Cd1- O9
۹۳,۹۳(۱۰)	O7 -Cd1- O9	۲,۳۸۹(۳)	Cd1- O1
۷۸,۹۶(۹)	O6 -Cd1- O9	۲,۴۰۰(۳)	Cd1- O2
۷۹,۶۰(۱۰)	O3- Cd1- O1	۲,۵۳۷(۳)	Cd1- O5
۸۱,۴۵(۹)	O7 -Cd1- O1	۲,۳۸۸(۳)	Na1- O1
۱۴۴,۵۷(۹)	O6- Cd1- O1	۲,۳۸۸(۳)	Na1- O2
۱۳۶,۴۴(۹)	O9- Cd1-O1	۲,۳۹۵(۳)	Na1- O10
۱۷۲,۷۰(۱۲)	O1- Na1 -O2	۲,۴۰۸(۳)	Na1- O13
۱۶۰,۶۲(۱۰)	O4- Na1- O13	۲,۳۹۵(۳)	Na1- O4
۱۶۲,۹۳(۱۰)	O10 -Na1- O11	۲,۲۵۲(۳)	Mg1- O8
۱۸۰,۰۰(۲)	O8 -Mg1- O8	۲,۳۶۲(۳)	Mg1- O6
۱۸۰,۰۰(۱۴)	O6 -Mg1- O6		
۱۸۰,۰۰(۶)	O9 -Mg1- O9		

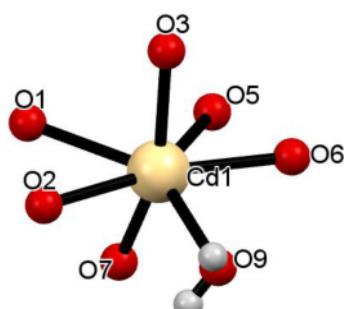


کثوردینه به کادمیم نیز از طریق اتمهای اکسیژن O9 بین اتمهای Mg پل شده‌اند. بطوریکه زوایای O8-O6-Mg1-O6، O9-Mg1-O9 و Mg1-O8 برابر با ۱۸۰ درجه هستند (جدول ۲). شکل ۴ فضای هم آرایی پیرامون کادمیم را نشان می‌دهد. عدد هم آرایی کادمیم هفت است و دو گروه کربوکسیلات از یک لیگاند bta دیگر و سه اتم اکسیژن O13، O10، O11 از مولکول‌های آب کثوردینه شده است و آرایش هشت‌وجهی دارد. O4 و O13 در جایگاه‌های محوری و اتمهای O1، O2، O11 و O10 در جایگاه‌های استوایی قرار دارند (شکل ۳). عدد هم آرایی منیزیم در این ترکیب شش است. هر یون Na^+ توسط دو اکسیژن (O2، O4) از دو گروه کربوکسیلات از یک لیگاند bta، یک اکسیژن O1 از یک گروه O13، O10 از مولکول‌های آب کثوردینه شده است و آرایش هشت‌وجهی دارد. O4 و O13 در جایگاه‌های استوایی قرار دارند (شکل ۳). عدد هم آرایی پیرامون یون Mg^{2+} توسط دو اکسیژن مشابه O6 از دو گروه کربوکسیلات از دو لیگاند مجزا و دو اکسیژن مشابه O8 از دو لیگاند مختلف دیگر کثوردینه شده است، مولکول‌های آب

عدد هم آرایی سدیم در این ترکیب شش است، بطوریکه هر یون Na^+ توسط دو اکسیژن (O2، O4) از دو گروه کربوکسیلات از یک لیگاند bta، یک اکسیژن O1 از یک گروه O13، O10 از مولکول‌های آب کثوردینه شده است و آرایش هشت‌وجهی دارد. O4 و O13 در جایگاه‌های محوری و اتمهای O1، O2، O11 و O10 در جایگاه‌های استوایی قرار دارند (شکل ۳). عدد هم آرایی منیزیم در این ترکیب شش است. هر یون Mg^{2+} توسط دو اکسیژن مشابه O6 از دو گروه کربوکسیلات از دو لیگاند مجزا و دو اکسیژن مشابه O8 از دو لیگاند مختلف دیگر کثوردینه شده است، مولکول‌های آب



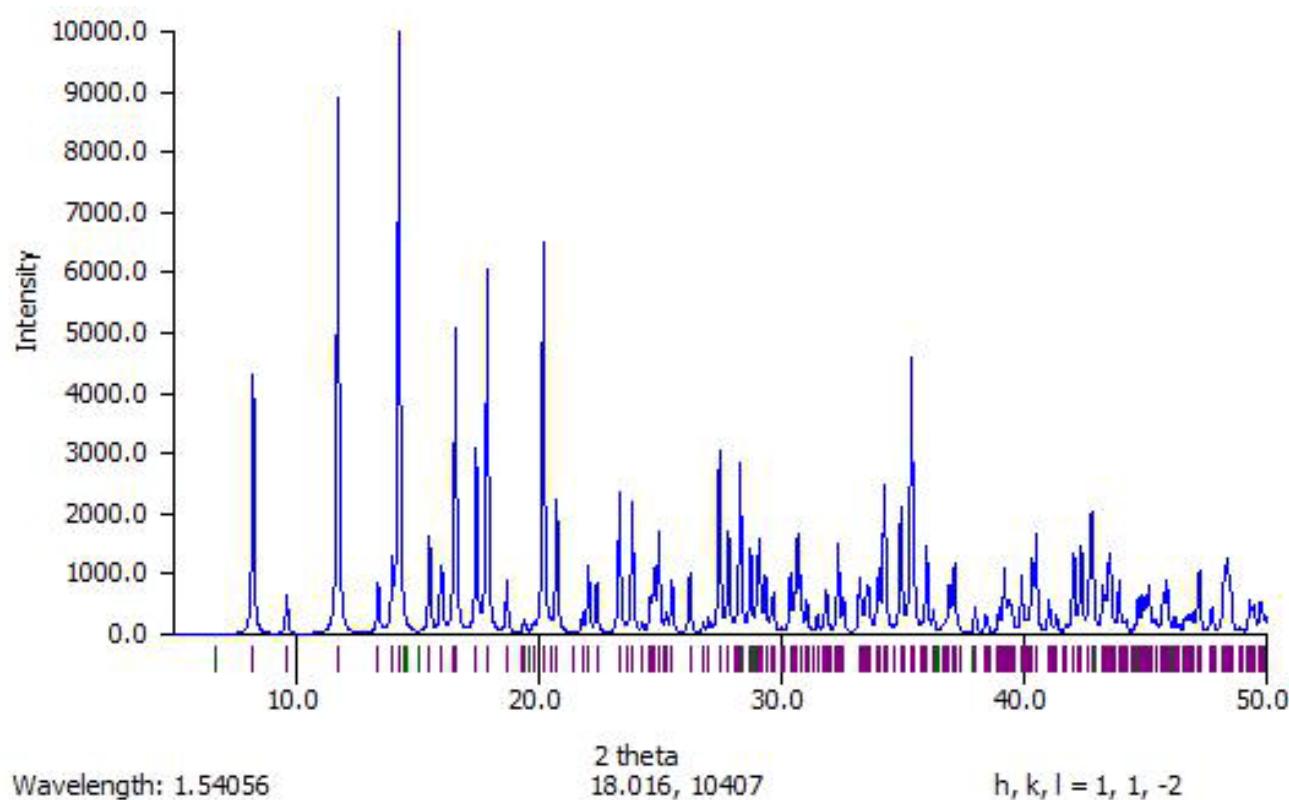
شکل ۳ نمایشی از فضای هم آرایی پیرامون Na^+ .



شکل ۴ نمایشی از فضای هم آرایی پیرامون یون Cd^{2+} .

پلیمر هم آرای تهیه شده را از نظر ساختاری به یک پلیمر بی مانند تبدیل کرده است. چنان که در مقدمه گفته شد، نوع کاتیون فلزی، لیگاند و شرایط واکنش نقش تعیین کننده در تشکیل پلیمرهای هم آرا دارد. اسید بنزن ۱ و ۲ و ۴ و ۵-تترا کربوکسیلیک با چهار گروه اسیدی که در H_npهای مختلف میتواند یک، دو، سه و یا چهار پروتون اسیدی را از دست داده و به کربوکسیلات تبدیل شود. افزایش NaOH در محلول باعث پروتون زایی هر چهار گروه اسیدی و تشکیل تتراتاکبوكسیلات شده است. بنزن ۱ و ۲ و ۴ و ۵-تترا کربوکسیلات تشکیل شده از هر گروه کربوکسیلات می‌تواند به یک فلز متصل شده و چارچوب فلز-آلی را تشکیل دهد. وجود کاتیونی چون کadmium که به دلیل شعاع زیاد، امکان گسترش عدد هم آرایی به بیش از شش را دارد و همچنین کاتیون‌های منیزیم و سدیم که تمایل بسیاری به تشکیل پیوند کئوردیناسیون با اکسیژن را دارند نیز این امر را تقویت کرده است.

چنان که در شکل ۴ دیده می‌شود، اتم‌های اکسیژن O_۳ و O_۷ با زاویه ۱۵۷/۱۱ درجه نسبت به هم قرار دارند. در صفحه-ای تقریباً عمود بر صفحه‌ی دربرگیرنده سایر اتم‌های اکسیژن در فضای هم آرایی کadmium (II) واقع هستند. از این رو، با در نظر گرفتن اتم‌های اکسیژن O_۳ و O_۷ به عنوان رؤوس هرم، می‌توان ساختار هندسی این مجموعه را دوهرمی واپیچیده با قاعده پنج ضلعی در نظر گرفت. شکل ۵ طیف XRD پلیمر را نشان می‌دهد. قله‌های تیز نشان دهنده خلوص بلورهای ترکیب هستند. بلورهای این پلیمر بی رنگ، کم محلول در آب و تقریباً نامحلول در بیشتر حللاهای آلی به غیر از (DMSO) هستند. هر مولکول بی تقارن پلیمر شامل دو مولکول آب تبلور است. پیوندهای هیدروژنی درون‌مولکولی و برونو-مولکولی بین مولکول‌های آب کئوردینه، آب تبلور و اکسیژن‌های گروه‌های کربوکسیلات باعث استحکام ساختار بلور شده است (جدول ۳). حضور سه فلز مختلف با فضاهای هم آرایی متفاوت در پلیمر،



شکل ۵ طیف XRD پودری پلیمر هم آرا.

جدول ۳ برخی از زوایای پیوندی و طول پیوندهای هیدروژنی در ترکیب تهیه شده.

D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	$\angle(D\text{-}H\cdots A)^\circ$
O10-H10A...O8	۰,۸۲۰۰(۱۱)	۱,۹۴۶(۹)	۲,۷۵۶(۴)	۱۷۰(۴)
O13-H13A... O3	۰,۸۲۰۰(۱۱)	۲,۰۷۸(۸)	۲,۸۸۵(۴)	۱۶۸(۳)
O9-H9A... O10	۰,۸۲۰۰(۱۱)	۲,۰۰۳(۱۵)	۲,۷۸۸(۴)	۱۶۰(۴)
O9-H9B... O13	۰,۸۲۰۰(۱۱)	۱,۹۴۵(۱۱)	۲,۷۱۷(۴)	۱۵۶(۴)
O11-H11B... O14	۰,۸۲۰۰(۱۱)	۲,۰۵۲(۱۶)	۲,۸۴۷(۱۰)	۱۶۳(۴)
O12-H12A... O14	۰,۸۲۰۲(۱۱)	۱,۷۴(۴)	۲,۴۰۴(۱۰)	۱۳۶(۴)
O12-H12B ...O11	۰,۸۲۰۲(۱۱)	۱,۴۲(۹)	۲,۲۳۴(۵)	۱۴۹(۴)
O13-H13B... O4	۰,۸۲۰۲(۱۱)	۲,۰۳۵(۱۳)	۲,۸۳۰(۴)	۱۶۳(۴)

(www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) ۲۱۱۱۹۱۴

اطلاعات کامل بلور در مرکز اطلاعات بلورنگاری کمبریج (CCDC) با کد ثبت شده است.

Coordination Polymer with Pyridinium-2,3-Dicarboxylate: Synthesis, Crystal Structure and Thermal Decomposition to Barium(II) Chloride Nanoparticles”, J. Inorg. Organomet. Poly. Mater. (2020) DOI: 10.1007/s10904-020-01670-y.

[9] Tabatabae M., Nateghi M.R., Mohammadinasab R., “Synthesis and characterization of a novel two-dimensional samarium coordination polymer with pyrazine-2,3-dicarboxylic acid”, study of some optical properties Monatsh. Chem. 146 (2015) 1641-1647.

[10] Sun D., Cao R., Liang Y., Shi Q., Hong M., “Syntheses, crystal structures and properties of two novel lanthanide-carboxylate polymeric complexes”, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2002, 8: 1847.

[11] Wu C. D., Lu C. Z., Yang W.B., Lu S.F., Zhuang H.H., Huang J.S.m “The structure and physical properties of a novel three-dimensional dimensional zeolite-like nanoporous architecture formed by two different polymeric layers: $[Eu_2(btc)(H_2btc)(H_2O)] \cdot 4H_2O$ ”, Eur. J. Inorg. Chem., 2002, 4: 797.

[12] Tabatabae M., Sharif M. A., Vakili F., Saheli S., “Hydrothermal synthesis and structural studies of a new coordination polymer of lanthanum(III) with benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid and 4,4'-bipyridine”, J. Rare Earths, 27 (2009) 356-361.

مراجع

- [1] MacGillivray L.R., ed. Metal-Organic Frameworks: Design and Application. John Wiley & Sons (2010).
- [2] Hashemi L., Morsali A., “Pillared Metal-Organic Frameworks: Properties and Applications; John Wiley & Sons”, Hoboken, NJ, USA (2019).
- [3] James S. L., “Metal-organic frameworks”, Chem. Soc. Rev., 32 (2003) 276-288.
- [4] Cui Y.J., Yue Y.F., Qian G.D., Chen B.L., “Luminescent functional metal-organic frameworks”, Chem. Rev. 112 (2012) 1126–1162
- [5] Gu J., Wen M., Cai Y., Shi Z., Nesterov D. S., Kirillova M.V., Kirillov A.M., “Cobalt(II) coordination polymers assembled from unexplored pyridine-carboxylic acid: Structural diversity and catalytic oxidation of alcohols”, Inorg. Chem. 58 (2019) 5875 –5885.
- [6] Chen Y.Z., Zhang R., Jiao L., Jiang H.L., “Metal-organic framework-derived porous materials for catalysis”, Coord. Chem. Rev. 362 (2018) 1–23.
- [7] Gu J.Z., Wen M., Liang X.X., Shi Z., Kirillova M.V., Kirillov A.M., “Multifunctional aromatic carboxylic acids as versatile building blocks for hydrothermal design of coordination polymers”, Crystals 2018, 8, 83.
- [8] Mohammadi Z., Tabatabae M., Mohebat M., Kukovec B.M., “A Two-Dimensional Barium(II)