



ساختار بلوری پلیمر هم آرای سه فلزی 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 حلال آب و در حضور NaOH، کمپلکس پلیمری با فرمول $\{[Cd(bta)Na(H_2O)_4Mg_{0.5}].2H_2O\}_n$ (I) 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- کربوکسیلات به هم وصل شده‌اند. بنزن-۱ و ۲ و ۴- 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 آرا؛ بنزن-۱ و ۲ و ۴- کربوکسیلات.

مقدمه

هیدروژنی، انباشتگی $\pi-\pi$ و پیوندهای واندروالس نیز باشند 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. روشن است که 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 یک‌دندانه یا دو-دندانه و بسته به نوع آنیون تشکیل شده بین دو یا چند یون فلز پل می‌شوند [۷-۹]. از میان اسیدهای پلی کربوکسیلیک، بنزن-۱ و ۲ و ۳ و ۴ تتراکربوکسیلیک اسید نقش مهمی در تشکیل پلیمرهای چندبعدی دارد [۱۰-۱۲]. 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 (کتوردیناسیونی) یک اصطلاح کلی برای زنجیره‌های نامتناهی از لیگاندهای پل دهنده بین یون‌های فلزی تشکیل شده است. این اصطلاح گستره وسیعی از علم طراحی و ساختن ساختارها از زنجیره‌های به نسبت ساده یک بعدی با لیگاندهای کوچک پل دهنده چون سیانید تا ساختارهای بزرگ متخلخل شامل خوشه‌های فلزی و لیگاندهای بزرگ آلی را در برمی‌گیرد [۱]. پلیمرهای هم آرا دارای کاربردهای گسترده‌ای چون ذخیره‌سازی سوخت، جداسازی، کاتالیزوری، دارورسانی و نیز ویژگی‌های فیزیکی مطلوب مغناطیسی، رسانایی، نوری و غیره هستند [۲-۵]. این ترکیب‌ها بعنوان دسته‌ای از مواد متخلخل میکرو یا مزومتری بدلیل نسبت سطح به حجم بالا، منظم بودن و انعطاف‌پذیری، توجه شیمیدانان را به خود جلب نموده‌اند [۶]. پلیمرهای هم آرا ممکن است یک‌بعدی، دوبعدی و یا سه‌بعدی با پیوندهای کتوردیناسیونی باشند. همچنین آنها ممکن است واحدهای ساختاری افزون بر برهمکنش‌های کتوردیناسیونی شامل نیروهای ضعیفی چون پیوندهای

ساختار بلوری کمپلکس

هر واحد مونومر در پلیمر هم آرای $\{[\text{Cd}(\text{bta})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mg}_5].2\text{H}_2\text{O}\}_n$ شامل سه کاتیون کادمیم، سدیم و منیزیم با نسبت‌های ۲:۲:۱ و دو مولکول آب غیرکئوردینه است. این نخستین پلیمر هم آرا از بنزن-۱ و ۲ و ۳-تتراکربوکسیلات شامل سه هسته فلزی متفاوت و با عددهای هم آرای 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 دودندانه به یک اتم کادمیم و گروه کربوکسیلات بر کربن ۴ شامل اکسیژن‌های O5 و O6 نیز به صورت دودندانه به یک اتم کادمیم دیگر متصل هستند. گروه کربوکسیلات ۱ افزون بر اینکه به صورت دودندانه به کادمیم کئوردینه 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 دندانه به دو یون فلزی (O3 به کادمیم، O4 به سدیم، O7 به کادمیم و O8 به منیزیم) کئوردینه شده است و به این ترتیب هر لیگاند بنزن-۱ و ۲ و ۳ و ۴-تتراکربوکسیلات چهار اتم کادمیم، دو اتم سدیم و دو اتم منیزیم را به هم متصل می‌کند. پل‌های کربوکسیلات باعث گسترده‌گی 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 $\{[\text{Cd}(\text{bta})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mg}_{0.5}].2\text{H}_2\text{O}\}_n$ تشکیل شد.

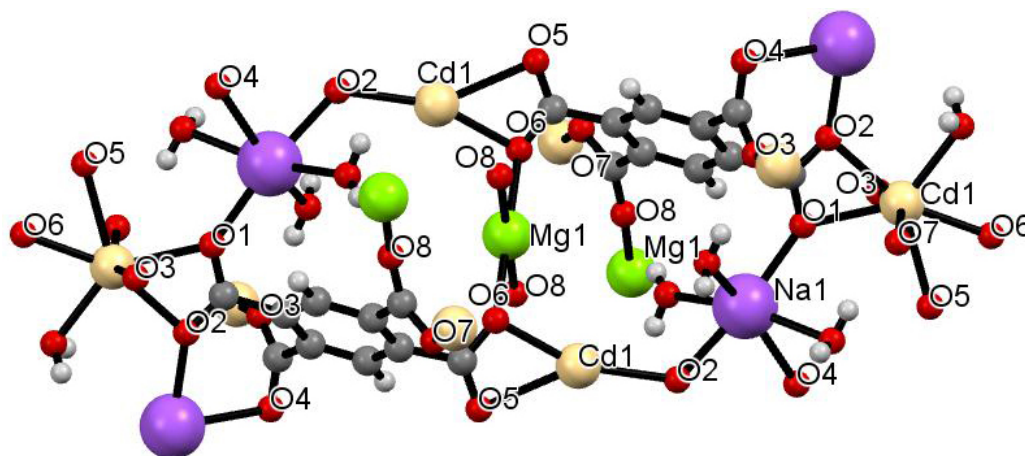
کار تجری

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

مقدار 0.508 g (2 mmol) اسید بنزن ۱ و ۲ و ۳ و ۴- 5 تتراکربوکسیلیک در 15 mL آب مقطر حل شد و به سود 1 M آن قطره قطره افزوده شد تا pH محلول به ۶ رسید. پس از اینکه محلول یک ساعت در محیط آزمایشگاه بهم زده شد، به آن 0.617 g (2 mmol) نیترات کادمیم ۴ آب و 0.190 g (2 mmol) کلر منیزیم (MgCl_2) افزوده شد. مخلوط واکنش برای ۴ ساعت تقطیر گردید. رسوب شکل گرفته صاف شد و محلول زیر صافی برای تهیه بلور در دمای 4°C نگهداری گردید. بلورهای زرد کم رنگ پس از چهار هفته تشکیل شدند. طیف فروسرخ (IR) با نمونه طیف‌سنج مدل Shimadzu 470 در گستره $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ و با استفاده از قرص KBr ثبت شد. ساختار بلوری براساس پراش‌سنجی پرتوی ایکس (XRD) با دستگاه مدل IPDSI stoe تعیین شد.

نتایج و بحث

از واکنش نیترات کادمیم دوآبه و کلرید منیزیم با اسید بنزن-۱ و ۲ و ۳ و ۴-تتراکربوکسیلیک در حضور NaOH پلیمر هم آرای جدیدی از سه فلز مختلف با فرمول مولکولی $\{[\text{Cd}(\text{bta})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mg}_5].2\text{H}_2\text{O}\}_n$ تشکیل شد.



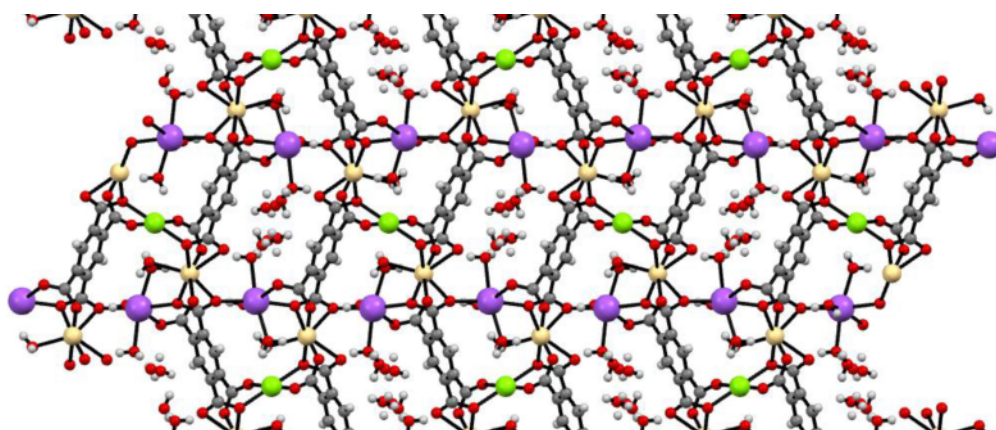
شکل ۱ نمایشی از ساختار مولکولی پلیمر هم آرای $\{[\text{Cd}(\text{bta})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mg}_5].2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

جدول ۱ داده‌های بلورشناسی ترکیب تهیه شده.

فرمول	$C_{10}H_{14}CdMg_{0.50}NaO_{14}$
وزن فرمولی (گرم بر مول)	۵۰۵٫۷۶
اندازه بلور (میلی متر مکعب)	$۰٫۲۸ \times ۰٫۱۰ \times ۰٫۰۸$
سیستم بلوری	تک میل
گروه فضایی	$P2_1c$
a (Å)	۶٫۳۳۱۳(۲)
b (Å)	۱۳٫۱۸۶۲(۵)
c (Å)	۱۳٫۳۴۱۴(۵)
α (°)	۹۰٫۰۰
β (°)	۹۳٫۰۷۶۳(۱۷)
γ (°)	۹۰٫۰۰
حجم یاخته یکه (پیکومتر مکعب)	۱۵۲۹٫۰۴
تعداد ملکول در یاخته یکه	۴
چگالی (میلی گرم بر متر مکعب)	۲٫۱۹۷
دما (کلوین)	۱۷۳(۲)
h, k, l	$-۲۱ < l < ۲۰۱, -۱۵ < k < ۱۵, -۷ < h < ۷$
R	۰٫۰۳۰۲
WR ₂	۰٫۰۷۹۲
تعداد بازتاب های کل	۵۰۰۴
تعداد پارامترهای مستقل	۲۸۶

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

زاویه پیوند (درجه)	پیوند	(Å 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		



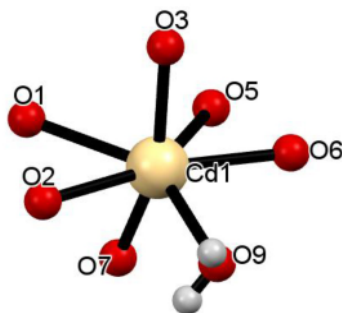
شکل ۲ پلیمر سه بعدی $\{[Cd(bta)Na(H_2O)_4Mg_5].2H_2O\}_n$

کئوردینه به کادمیم نیز از طریق اتم‌های اکسیژن O9 بین اتم‌های Mg پل شده‌اند. بطوریکه زوایای O6-Mg1-O6، O8-Mg1-O8 و O9-Mg1-O9 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 دو لیگاند bta متفاوت به صورت دودندانه از اتم‌های اکسیژن O1، O2، O6 و O5 به کادمیم متصل هستند. O3 و O7 نیز از گروه‌های کربوکسیلات لیگاندهای دیگر bta دو فضای هم آرایی را اشغال نموده و فضای هفتم توسط مولکول آب (O9) اشغال شده است و کادمیم ساختار هندسی دوهرمی واپیچیده با قاعده پنج ضلعی دارد.

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 کربوکسیلات از یک لیگاند دیگر و سه اتم اکسیژن O13، O11، O10 از مولکول‌های آب کئوردینه 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 کئوردینه شده است، مولکول‌های آب



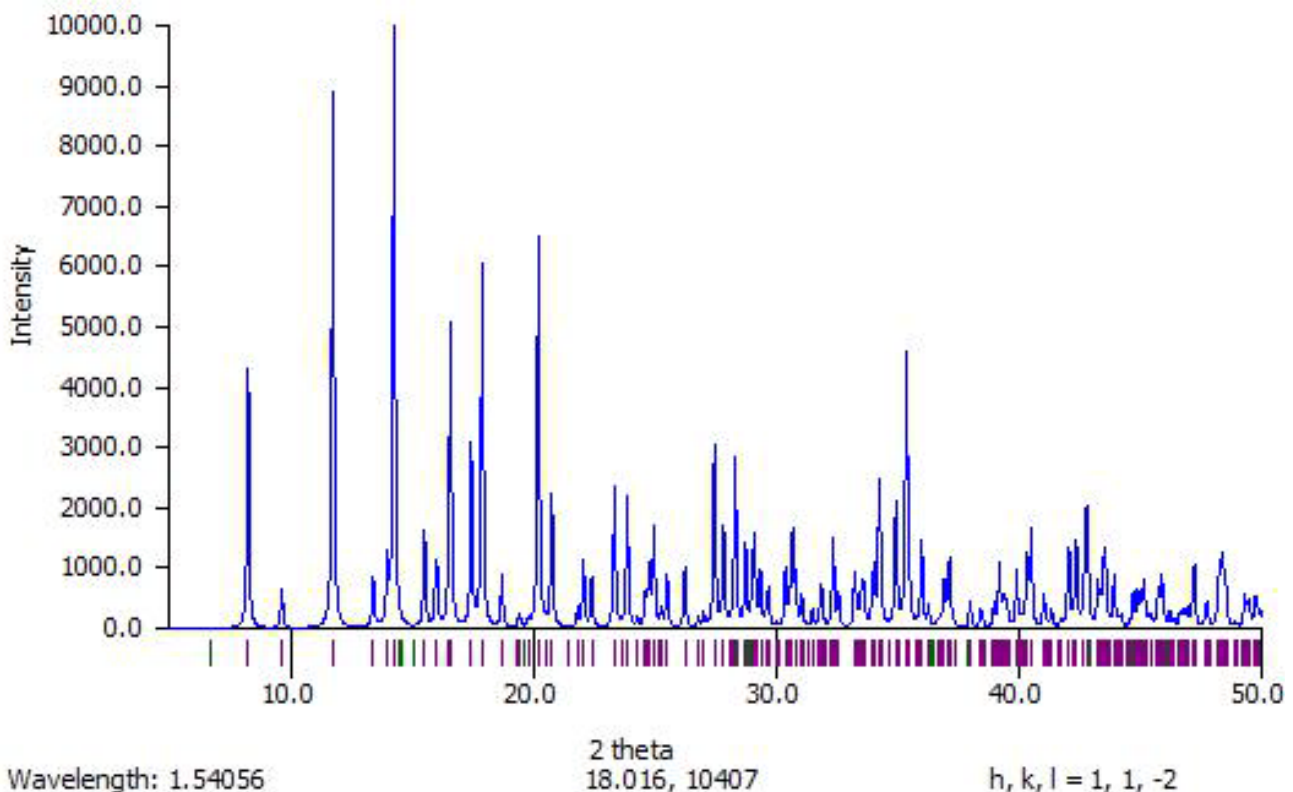
شکل ۳ نمایشی از فضای هم آرایی پیرامون Na^+ .



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 pHهای مختلف میتواند یک، دو، سه و یا چهار پروتون اسیدی را از دست داده و به کربوکسیلات تبدیل شود. افزایش NaOH در محلول باعث پروتونزایی هر چهار گروه اسیدی و تشکیل تتراکربوکسیلات شده است. بنزن ۱ و ۲ و ۴ و ۵- تترا کربوکسیلات تشکیل شده از هر گروه کربوکسیلات می تواند به یک فلز متصل شده و چارچوب فلز-آلی را تشکیل دهد. وجود کاتیونی چون کادمیم که به دلیل شعاع زیاد، امکان گسترش عدد هم آرای 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 می شود، اتمهای اکسیژن O۳ و O۷ با زاویه ۱۵۷/۱۱ درجه نسبت به هم قرار دارند. در صفحه-ای تقریباً عمود بر صفحهی دربرگیرنده سایر اتمهای اکسیژن در فضای هم آرای کادمیم (II) واقع هستند. از این رو، با در نظر گرفتن اتمهای اکسیژن O۳ و O۷ به عنوان رئوس هرم، می توان ساختار هندسی این مجموعه را دوهرمی واپیچیده با قاعده پنج ضلعی در نظر گرفت. شکل ۵ طیف XRD پلیمر را نشان می دهد. قله های تیز نشان دهنده خلوص بلورهای ترکیب هستند. بلورهای این پلیمر بی رنگ، کم محلول در آب و تقریباً نامحلول در بیشتر حلال های آلی به غیر از (DMSO) هستند. هر مولکول بی تقارن پلیمر شامل دو مولکول آب تبلور است. پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و برون مولکولی بین مولکول های آب کئوردینه، آب تبلور و اکسیژن های گروه های کربوکسیلات باعث استحکام ساختار بلور شده است (جدول ۳). حضور سه فلز مختلف با فضاهای هم آرای 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	<(D-H...A) _i °
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)

اطلاعات کامل بلور در مرکز اطلاعات بلورنگاری کمبریج (CCDC) با کد ۲۱۱۱۹۱۴ (www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) 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] Tabatabaee 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: [Eu₂(btc)(H₂btc)(H₂O)]·4H₂O", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 4: 797.

[12] Tabatabaee 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., Tabatabaee M., Mohebat M., Kukovec B.M., "A Two-Dimensional Barium(II)