



دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

کمپلکس‌های پلیمری جیوه (II) و مس (I) : سنتز، شناسایی و کاربرد آنها در صنایع  
پلیمری و حذف آلاینده‌ها

دانشجو:

خدیجه جعفری

استاد راهنما :

دکتر بهرام بهرامیان

استاد مشاور:

دکتر علی اکبر دهنوخلجی

پایان نامه جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

آبان ۱۳۹۱

## چکیده

در این تحقیق یک لیگاند دودندانه‌ای  $N, N' = (Me_2N-ba)_2bn$  - بیس (۳و۴- دی متیل آمینوبنزیلیدن) بوتان - (۱و۴ دی‌آمین و کمپلکس‌های هالید جیوهی آن و کمپلکس‌های یدید و تیوسیانات مس آن سنتز و به وسیله‌ی آنالیز عنصری (CHN)،  $^1H-NMR$ ،  $^{13}C-NMR$  و FT-IR شناسایی شدند. ساختار بلوری کمپلکس‌های  $[Hg_2(\mu_{N,N'}(Me_2N-ba)_2bn)(\mu-Br)_2Br_2]_n$  و  $[Cu((\mu_{N,N'}-Me_2N-ba)_2bn)I]_n$  به وسیله‌ی بلورشناسی پرتو X تعیین شده است. داده‌های تک بلور نشان داد که ساختار کوئوردیناسیون اطراف یون جیوه (II) به صورت  $[HgNBr_3]$  و چهاروجهی انحراف یافته است. هر لیگاند به صورت  $N_2$ - بیس کیلیت شونده، با اتم‌های N از دو گروه عاملی ایمن در فرم آنتی تشکیل گروه‌های دوهسته‌ای  $[Hg_2(\mu_{N,N'}(Me_2N-ba)_2bn)(\mu-Br)_2Br_2]_n$  را می‌دهد. در هر گروه دوهسته‌ای  $[Hg_2(\mu_{N,N'}(Me_2N-ba)_2bn)(\mu-Br)_2Br_2]_n$  دو آنیون برمید به صورت  $(\mu-Br)_2$  پل می‌شود و تشکیل یک پلیمر کوئوردیناسیونی جیوه (II) با زنجیر یک‌بعدی می‌دهد. اطراف ساختار کوئوردیناسیون اطراف یون مس (I) با دو اتم N از لیگاندهای بازشیف به صورت متقارن و یک اتم I به صورت مثلث مسطح انحراف یافته می‌باشد. لیگاند بازشیف با کنفورماسیون E,E به صورت دوتک‌دندانه  $(\mu-N,N')$  پل می‌شود و پلیمر کوئوردیناسیونی مس (I) یدید با زنجیر یک‌بعدی تشکیل می‌شود.

**واژگان کلیدی:** کمپلکس‌های جیوه (II) و مس (I)، بازشیف، یک‌بعدی، تک‌بلور، چهاروجهی، مثلث

سطح

## فهرست مطالب

۱	فصل اول: مقدمه.....
۲	۱-۱- اهمیت ترکیبات کوئوردیناسیون.....
۲	۲-۱- تاریخچه.....
۳	۱-۲-۱- نظریه‌ی پیوند ظرفیت.....
۳	۲-۲-۱- نظریه‌ی میدان بلور.....
۴	۳-۲-۱- نظریه‌ی میدان لیگاند.....
۴	۴-۲-۱- نظریه‌ی اوربیتال مولکولی.....
۶	۳-۱- باز شیف.....
۶	۱-۳-۱- تاریخچه‌ی ترکیبات باز شیف.....
۷	۲-۳-۱- تقسیم بندی لیگاندهای بازشیف.....
۷	۱-۲-۳-۱- لیگاندهای بازشیف حلقوی و غیر حلقوی.....
۸	۲-۲-۳-۱- لیگاندهای بازشیف هتروسیکل.....
۹	۳-۲-۳-۱- لیگاندهای بازشیف آنیونی و خنثی.....
۱۲	۳-۳-۱- کاربرد و اهمیت ترکیبات باز شیف.....
۱۳	۴-۳-۱- شیمی کمپلکس های فلزات واسطه با لیگاندهای باز شیف.....
۱۷	۱-۴-۱- کمپلکس های دارای پیوند فلز- فلز.....
۱۸	۲-۴-۱- کمپلکس های مارپیچی.....
۱۹	۳-۴-۱- کمپلکس های دو هسته ای.....
۱۹	۵-۱- ساختار و خواص پلیمرهای کوئوردیناسیون.....
۲۱	۶-۱- جیوه.....

۲۱	۱-۶-۱- توصیف.....
۲۳	۲-۶-۱- کاربردهای جیوه.....
۲۳	۳-۶-۱- ساختار و خواص پلیمرهای کوئوردیناسیونی جیوه(II).....
۲۴	۴-۶-۱- تنوع ساختار در کمپلکس‌های جیوه(II).....
۲۸	۷-۱- مس.....
۲۸	۱-۷-۱- توصیف.....
۳۱	۲-۷-۱- کاربردهای مس.....
۳۲	۳-۷-۱- ساختار و خواص پلیمرهای کوئوردیناسیون مس(I).....
۳۳	۱-۳-۷-۱- کمپلکس‌های مس(I) با بازشیف و هالیدها و شبه هالیدها.....
۳۵	۲-۳-۷-۱- کمپلکس‌های مس(I) با لیگاند بازشیف و تیوسیانات.....
۳۶	۳-۳-۷-۱- کمپلکس‌های پلیمری مس(I) با لیگاندهای هالید و فسفین.....
۳۶	۴-۳-۷-۱- پلیمرهای کوئوردیناسیونی سیانید مس(I).....
۳۸	فصل دوم: بخش تجربی.....
۳۹	۱-۲- سنتز لیگاند دو دندانه ای $(Me_2N-ba)_2bn$ .....
۴۰	۲-۲- سنتز کمپلکس $[Hg_2(\mu_{N,N'}-(Me_2N-ba)_2bn)(\mu-Cl)_2Cl_2]_n$ (۱).....
۴۱	۳-۲- سنتز کمپلکس $[Hg_2(\mu_{N,N'}-(Me_2N-ba)_2bn)(\mu-Br)_2Br_2]_n$ (۲).....
۴۲	۴-۲- سنتز کمپلکس $[Hg_2(\mu_{N,N'}-(Me_2N-ba)_2bn)(\mu-I)_2I_2]_n$ (۳).....
۴۳	۵-۲- سنتز کمپلکس $[Cu((\mu_{N,N'}-Me_2N-ba)_2bn)I]_n$ (۴).....
۴۴	۶-۲- سنتز کمپلکس $[Cu((\mu_{N,N'}-Me_2N-ba)_2bn)SCN]_n$ (۵).....
۴۶	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری.....
۴۷	۱-۳- ویژگی سنتزی کمپلکس‌های جیوه(II).....

۴۷	.....(Me <sub>2</sub> N-ba) <sub>2</sub> bn ای دندانه دو لیگاند
۵۰	..... (۱) [Hg <sub>2</sub> (μ <sub>N,N</sub> -(Me <sub>2</sub> N-ba) <sub>2</sub> bn)(μ-Cl) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> کمپلکس و شناسایی
۵۳	.....(۲)[Hg <sub>2</sub> (μ <sub>N,N</sub> -(Me <sub>2</sub> N-ba) <sub>2</sub> bn)(μ-Br) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> کمپلکس و شناسایی
۵۶	.....(۳) [Hg <sub>2</sub> (μ <sub>N,N</sub> -(Me <sub>2</sub> N-ba) <sub>2</sub> bn)(μ-I) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> کمپلکس و شناسایی
۶۰	..... (۲) [Hg <sub>2</sub> (μ <sub>N,N</sub> -(Me <sub>2</sub> N-ba) <sub>2</sub> bn)(μ-Br) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> کمپلکس ساختار بلوری
۶۴	.....(۴) [Cu((μ <sub>N,N</sub> '-Me <sub>2</sub> N-ba) <sub>2</sub> bn)I] <sub>n</sub> کمپلکس و شناسایی
۶۷	..... (۵) [Cu((μ <sub>N,N</sub> '-Me <sub>2</sub> N-ba) <sub>2</sub> bn)SCN] <sub>n</sub> کمپلکس و شناسایی
۷۱	..... (۴) [Cu((μ <sub>N,N</sub> '-Me <sub>2</sub> N-ba) <sub>2</sub> bn)I] <sub>n</sub> کمپلکس ساختار بلوری
۷۴	..... نتیجه گیری
۷۵	..... آینده نگری
۷۶	..... مراجع

## فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۳): آنالیز عنصری لیگاند دودندانه‌ای  $(Me_2N-ba)_2bn$  ..... ۴۸
- جدول (۲-۳): نتایج حاصل از آنالیز عنصری کمپلکس‌های ۱ و ۲ و ۳ ..... ۵۹
- جدول (۳-۳): نتایج حاصل از تکنیک‌های مختلف طیف سنجی  $^{13}C-NMR, ^1H-NMR, FT-IR$  ..... ۶۰  
برای لیگاند  $(Me_2N-ba)_2bn$  و کمپلکس‌های ۱ و ۲ و ۳
- جدول (۴-۳): داده‌های بلورنگاری و پالایش کمپلکس  $[Hg_2(\mu_{N,N}-(Me_2N-ba)_2bn)(\mu-Br)_2Br_2]_n$  ..... ۶۳
- جدول (۵-۳): طول پیوندها ( $\text{\AA}$ ) و زاویه انتخابی ( $^\circ$ ) کمپلکس  $[Hg_2(\mu_{N,N}-(Me_2N-ba)_2bn)(\mu-Br)_2Br_2]_n$  ..... ۶۴
- جدول (۶-۳): نتایج حاصل از آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس ۴ و ۵ ..... ۷۱
- جدول (۷-۳): نتایج حاصل از تکنیک‌های مختلف طیف سنجی  $^{13}C-NMR, ^1H-NMR, FT-IR$  ..... ۷۱  
برای کمپلکس‌های ۴ و ۵
- جدول (۸-۳): داده‌های بلورنگاری و پالایش کمپلکس  $[Cu((\mu_{N,N}^1-Me_2N-ba)_2bn)I]_n$  ..... ۷۳
- جدول (۹-۳): طول پیوندها ( $\text{\AA}$ ) و زاویه انتخابی ( $^\circ$ ) کمپلکس  $[Cu((\mu_{N,N}^1-Me_2N-ba)_2bn)I]_n$  ..... ۷۴

## فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): ترکیبات بازشیف شامل گروه عاملی ایمین یا آزومتین ( $\text{-HC=N-}$ ) ..... ۵
- شکل (۲-۱): واکنش تهیه‌ی ترکیبات بازشیف ..... ۵
- شکل (۳-۱) A: لیگاندهای غیر حلقوی، B: لیگاندهای حلقوی ..... ۸
- شکل (۴-۱): دو نمونه از لیگاندهای هتروسیکل دارای گروه کی‌لیت شونده‌ی دی‌ایمین ..... ۸
- شکل (۵-۱): دو نمونه از لیگاندهای آنیونی مشتقات سالن ..... ۹
- شکل (۶-۱) a) لیگاند دودندانه ، b) لیگاند چنددندانه ، c) لیگاند یک‌دندانه ..... ۹
- شکل (۷-۱): لیگاند باز شیف حاصل از تراکم آنتریل - ۹ - کربوکسیل آلدهید و ۱ و ۳-دی‌آمینو پروپان ..... ۱۰
- شکل (۸-۱) a) دی‌ایمین غیر مزدوج متقارن حاصل از تراکم اتیلن دی‌آمین و ترانس سینامالدهید ..... ۱۰
- b) لیگاند متقارن  $\text{N,N'}$  - بیس (۳ و ۴ - دی متوکسی بنزآلدهید) اتیلن دی‌ایمین
- شکل (۹-۱): دی‌ایمین نامتقارن شامل ایمینو پیریدین ..... ۱۰
- شکل (۱۰-۱): لیگاند باز شیف پنج‌دندانه با اثر دهندگی از طریق زوج الکترون غیر پیوندی روی اتم‌های ..... ۱۱
- اکسیژن گروه هیدروکسیل و کربوکسیل و زوج الکترون نیتروژن‌های ایمین و زوج الکترون تنهای آمین
- شکل (۱۱-۱): لیگاندهای باز شیف بی‌نفیث کایرال ..... ۱۲
- شکل (۱۲-۱): دو نمونه از کمپلکس‌های بازشیف با لیگاندهای دی‌ایمین ..... ۱۴
- شکل (۱۳-۱): تهیه‌ی کمپلکس‌های دو هرمی مثلثی با استفاده از لیگاندهای سه‌دندانه ای  $L_1$  و  $L_2$  و لیگاند ..... ۱۵
- تک‌دندانه‌ای  $L_3$
- شکل (۱۴-۱): دو نمونه از لیگاندهای بازشیف حلقوی ..... ۱۵
- شکل (۱۵-۱): کمپلکس دارای پیوند فلز - فلز  $\text{Hg}^+$  ..... ۱۷
- شکل (۱۶-۱): لیگاند چند دندانه مناسب برای تهیه کمپلکس‌های مارپیچی ..... ۱۹
- شکل (۱۷-۱): پلیمر کوئوردیناسیونی مس (I) تیوسیانات ..... ۲۱

- شکل (۱-۱۸): ساختار چهاروجهی انحراف یافته برای کمپلکس‌های جیوه (II) ..... ۲۵
- شکل (۱-۱۹): ساختار دوهرمی مثلثی برای کمپلکس‌های جیوه (II) ..... ۲۵
- شکل (۱-۲۰): ساختار هشت وجهی انحراف یافته برای کمپلکس‌های جیوه (II) ..... ۲۶
- شکل (۱-۲۱): ساختار عمومی لیگاند ۲و۵- بیس (۴- پیریدیل)-۱و۳و۴- اکسادیازول ..... ۲۷
- شکل (۱-۲۲): کمپلکس  $[Hg_2(\mu-bpe)(\mu-OAc)_2(\mu-SCN)_2]_n$  ..... ۲۷
- شکل (۱-۲۳): کمپلکس  $[Hg_2(\mu-1,8-bpy)(\mu-OAc)_2(SCN)_2]$  ..... ۲۸
- شکل (۱-۲۴): حالت‌های کوئوردینه شدن لیگاند 4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2"-terpyridine(pyterpy) ..... ۲۸
- شکل (۱-۲۵): پلیمر کوئوردیناسیونی  $Cu_2I_2(L)$  و  $CuI_2(L)_2$  ..... ۳۳
- شکل (۱-۲۶): ساختارهای شیمیایی لیگاند بازشیف و کمپلکس یک‌بعدی مس (I) حاصل از آن ..... ۳۴
- شکل (۱-۲۷): پلیمرهای کوئوردیناسیونی مس (I) تیوسیانات با  $L^1$  و  $L^2$  ..... ۳۵
- شکل (۲-۱): روش تهیه‌ی لیگاند دودندانه‌ای  $(Me_2N-ba)_2bn$  ..... ۴۱
- شکل (۲-۳): روش تهیه‌ی کمپلکس  $[Hg_2(\mu_{N,N'}-(Me_2N-ba)_2bn)(\mu-Br)_2Br_2]_n$  ..... ۴۲
- شکل (۲-۴): روش تهیه‌ی کمپلکس  $[Hg_2(\mu_{N,N'}-(Me_2N-ba)_2bn)(\mu-I)_2I_2]_n$  ..... ۴۳
- شکل (۲-۵): روش تهیه‌ی کمپلکس  $[Cu((\mu_{N,N'}-Me_2N-ba)_2bn)I]_n$  ..... ۴۴
- شکل (۲-۶): روش سنتز کمپلکس  $[Cu((\mu_{N,N'}-Me_2N-ba)_2bn)SCN]_n$  ..... ۴۵
- شکل (۳-۱): طیف ارتعاشی (IR) لیگاند  $(Me_2N-ba)_2bn$  ..... ۴۸
- شکل (۳-۲): طیف  $^1H-NMR$  لیگاند  $(Me_2N-ba)_2bn$  ..... ۴۹
- شکل (۳-۳): طیف  $^{13}C-NMR$  لیگاند  $(Me_2N-ba)_2bn$  ..... ۵۰
- شکل (۳-۴): طیف ارتعاشی کمپلکس  $[Hg_2(\mu_{N,N'}-(Me_2N-ba)_2bn)(\mu-Cl)_2Cl_2]_n$  ..... ۵۱



- شکل (۵-۳): طیف  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]_n$  ..... ۵۲
- شکل (۶-۳): طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]_n$  ..... ۵۳
- شکل (۷-۳): طیف ارتعاشی کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$  ..... ۵۴
- شکل (۸-۳): طیف  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$  ..... ۵۵
- شکل (۹-۳): طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$  ..... ۵۶
- شکل (۱۰-۳): طیف ارتعاشی کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-I})_2\text{I}_2]_n$  ..... ۵۷
- شکل (۱۱-۳): طیف  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-I})_2\text{I}_2]_n$  ..... ۵۸
- شکل (۱۲-۳): طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-I})_2\text{I}_2]_n$  ..... ۵۹
- شکل (۱۳-۳): ساختار بلوری کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$  ..... ۶۲
- شکل (۱۴-۳): طیف ارتعاشی کمپلکس  $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{'-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{I}]_n$  ..... ۶۵
- شکل (۱۵-۳): طیف  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{'-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{I}]_n$  ..... ۶۶
- شکل (۱۶-۳): طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{'-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{I}]_n$  ..... ۶۷
- شکل (۱۷-۳): طیف ارتعاشی کمپلکس  $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{'-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{SCN}]_n$  ..... ۶۸
- شکل (۱۸-۳): طیف  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{'-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{SCN}]_n$  ..... ۶۹
- شکل (۱۹-۳): طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{'-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{SCN}]_n$  ..... ۷۰
- شکل (۲۰-۳): ساختار چنددهسته‌ای یک بعدی کمپلکس  $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{'-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{I}]_n$  ..... ۷۲
- شکل (۲۱-۳): ساختار بلوری کمپلکس  $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{'-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{I}]_n$  ..... ۷۲

# فصل اول:

## مقدمه

## ۱-۱- اهمیت ترکیبات کوئوردیناسیون

ترکیبات کوئوردیناسیونی که آن‌ها را کمپلکس‌ها نیز می‌نامند، نقش مهمی در پیشبرد صنایع شیمیایی و حیات ایفا می‌کنند. تحقیقات زیگلر و ناتا (برندگان جایزه‌ی نوبل ۱۹۶۳) سبب توسعه‌ی پلیمر شدن اتیلن در فشار پایین گردیده است. کاتالیزور زیگلر- ناتا برای پلیمر شدن، کمپلکسی از فلزات تیتانیوم و آلومینیم است. اهمیت کمپلکس‌های فلزی وقتی روشن می‌شود که پی ببریم کلروفیل که برای فتوسنتز در گیاهان حیاتی می‌باشد، کمپلکسی از منیزیم است. هموگلوبین که اکسیژن را به سلول‌های حیوانی می‌رساند، کمپلکسی از آهن است و یا  $B_{12}$  کمپلکسی از کبالت است. ترکیبات کوئوردیناسیونی به‌عنوان کاتالیزور در فرآیندهای شیمیایی استفاده می‌شوند [۱].

## ۱-۲- تاریخچه

تعیین تاریخ دقیق کشف اولین ترکیب کمپلکس فلزی، کار دشواری است. شاید بتوان گفت که نخستین ترکیب کمپلکسی که در تاریخ ثبت شده است، کمپلکس آبی‌رنگی از آهن و یون سیانید یعنی پتاسیم هگزاسیانوفرات (II) باشد که به نام "آبی پروس" مشهور است. این ترکیب توسط یک رنگرز آلمانی به نام دیزباخ<sup>۱</sup> در برلین، در آغاز سده‌ی نوزدهم تهیه شد. اما تاریخ واقعی آغاز و پیدایی ترکیبات کوئوردیناسیون و بررسی‌های اولیه درباره‌ی آن‌ها به پایان سده‌ی هیجدهم، یعنی به سال ۱۷۹۸ باز می‌گردد. در آن سال تاساерт<sup>۲</sup>، هگزا آمین کبالت (III) کلرید ( $CoCl_3, 6NH_3$ ) را کشف کرده بود. کشف این ترکیب که خواص ویژه و کاملاً متمایز از خواص کبالت (III) کلرید و خواص آمونیاک داشت، توجه پژوهشگران را به تحقیق درباره‌ی آن و بررسی امکان تهیه‌ی ترکیب‌های مشابه آن برانگیخت. اگر چه این کشف وی تا اندازه‌ای اتفاقی بود، اما نتایجی که از آن به‌دست آمد، بسیار ارزنده و نشانه‌ی نبوغ وی بود، هر چند که این دست‌آوردها بر مبنای نظریه‌های موجود در زمینه‌های

1)Diesbach

2)Tassaert

شیمی آن زمان، قابل توجیه نبود. حدود صد سال بعد یعنی ۱۸۹۳ آلفرد ورنر با ارائه‌ی نظریه‌ی کوئوردیناسیون خود توانست چگونگی تشکیل و ساختار این ترکیبها و خواص آنها را به روشنی مشخص کند [۲].

سالها پس از ارائه‌ی نظریه‌ی کوئوردیناسیون ورنر چهار نظریه‌ی متمایز توسط دانشمندان ارائه شد که به ترتیب عبارت‌اند از:

(۱) نظریه پیوند ظرفیت<sup>۱</sup> (۲) نظریه میدان بلور<sup>۲</sup> (۳) نظریه میدان لیگاند<sup>۳</sup>

(۴) نظریه اوربیتال مولکولی<sup>۴</sup>

### ۱-۲-۱- نظریه‌ی پیوند ظرفیت

بر اساس این نظریه که اولین بار با موفقیت توسط پائولینگ درباره‌ی ترکیبات کوئوردیناسیون فلزات واسطه به کار رفت، تشکیل یک کمپلکس در واقع، واکنش بین یک اسید لوئیس (اتم مرکزی: اتم یا کاتیون فلزی) با یک یا چند باز لوئیس (لیگاندها: آنیون یا مولکول دارای جفت الکترون ناپیوندی قابل واگذاری) و تشکیل پیوند داتیو بین اتم مرکزی و لیگاندها است [۲].

### ۱-۲-۲- نظریه‌ی میدان بلور

در این نظریه لیگاندها به صورت بارهای نقطه‌ای در نظر گرفته می‌شوند و بین بار الکتریکی آنها با یون مرکزی مثبت کمپلکس، نیروهای جاذبه‌ی الکترواستاتیکی به وجود می‌آید. این برهم‌کنش از نوع پیوند یونی است. از طرفی بین بار لیگاندها و الکترون‌های موجود در اوربیتال‌های d اتم مرکزی، نیروهای

---

1)Valance Bond Theory  
2)Crystal Field Theory  
3)Ligand Field Theory  
4)Molecular Orbital Theory

دفاعه‌ی الکترواستاتیکی ایجاد می‌شود. این نیروهای دافعه باعث افزایش تراز انرژی و شکافتگی بین اوربیتال‌های d اتم مرکزی می‌شوند [۱].

### ۱-۲-۳- نظریه‌ی میدان لیگاند

نظریه‌ی میدان لیگاند که شکل اصلاح شده‌ی میدان بلور است، بر هم‌کنش الکترواستاتیک محض بین فلز و لیگاند را تعدیل نموده و در عوض همپوشانی بین اوربیتال‌های d در کمپلکس، به میزان برهم-کنش لیگاند و فلز بستگی دارد. در یک میدان هشت‌وجهی ( $O_h$ ) میزان این شکافتگی به صورت حاصل ضرب تابع خاص لیگاند (f) و تابع فلز (g) مشخص می‌شود [۳-۷].

### ۱-۲-۴- نظریه‌ی اوربیتال مولکولی

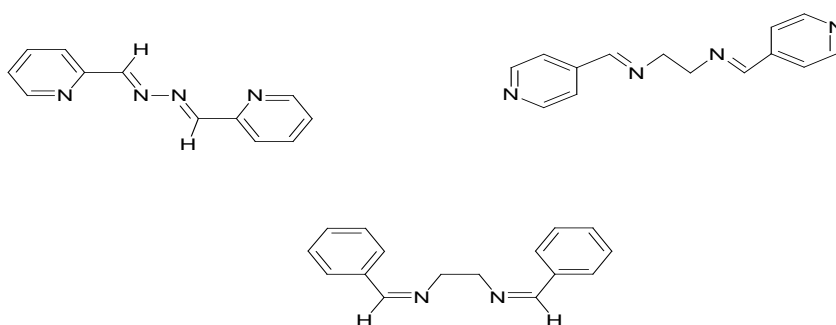
با به‌کارگیری نظریه‌ی اوربیتال مولکولی در توجیه رفتار شیمیایی ترکیبات کوئوردیناسیون، نه تنها به همان نتایج کیفی حاصل از کاربرد نظریه‌ی میدان بلور می‌رسیم، بلکه خیلی از رفتارهایی که با مدل الکترواستاتیکی میدان بلور قابل توجیه نبود را می‌توان با قابلیت بهتری تفسیر کرد. این نظریه نسبت به روش میدان بلور، واقعی‌تر به نظر می‌رسد، زیرا همپوشانی بین اوربیتال‌ها را در نظر می‌گیرد که موجب تشکیل پیوندها می‌شود.

نظریه‌ی اوربیتال مولکولی، جهت تشکیل پیوند در کمپلکس‌ها همان اوربیتال‌هایی از اتم مرکزی را به-کار می‌گیرد که نظریه‌ی پیوند ظرفیت برای تشکیل پیوند استفاده می‌کرد. در نظریه‌ی پیوند ظرفیت اوربیتال‌های اتم مرکزی با یکدیگر مخلوط شده و اوربیتال‌های هیبریدی یکنواختی را ایجاد می‌کنند که این اوربیتال‌ها با اوربیتال‌های لیگاندها همپوشانی کرده و پیوند را به‌وجود می‌آورند. اما در نظریه‌ی اوربیتال مولکولی همه‌ی اوربیتال‌های اتم مرکزی و تمام اوربیتال‌های لیگاندها در تشکیل پیوند و همپوشانی شرکت می‌کنند. دو شرط اساسی جهت ایجاد همپوشانی مناسب بین اوربیتال‌های اتم مرکزی لیگاندها وجود دارد: الف) تقارن مناسب ب) تراز انرژی نزدیک به هم [۱].

### ۱-۳- بازشیف

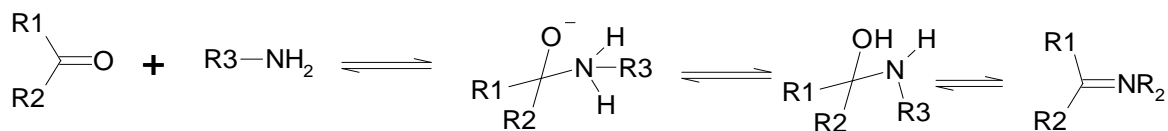
ترکیبات بازشیف، حاصل واکنش تراکمی بین یک گروه کربونیل و آمین نوع اول می‌باشند. این ترکیبات دارای یک گروه عاملی ایمین یا آزومتین (-HC=N-) می‌باشند که از طریق زوج الکترون غیر پیوندی روی نیتروژن، دارای خصلت بازی لوئیس و مستعد برای حمله نوکلئوفیلی به یک فلز می‌باشند

(شکل ۱-۱) [۸ و ۹].



شکل (۱-۱): ترکیبات بازشیف شامل گروه عاملی ایمین یا آزومتین (-HC=N-)

در واکنش تهیهی این ترکیبات که برگشت‌پذیر می‌باشد، پیشرفت واکنش توسط یک واسطه‌ی کاربینول آمین و خروج آب انجام می‌شود (شکل ۲-۱)، که اغلب به وسیله‌ی تقطیر آزنوتروپیک<sup>۱</sup> با حلال‌های آلی مثل بنزن، با بازده بالا به دست می‌آیند [۱۰].



شکل (۲-۱): واکنش تهیهی ترکیبات بازشیف

1) Azeotropic

تشکیل لیگاندهای بازشیف با کتون‌ها نسبت به آلدئیدها تحت شرایط سخت‌تری انجام می‌شود و همچنین بازده کمتری دارد، به‌همین دلیل ترکیبات بازشیف حاصل از آلدئیدها بیشتر گزارش شده است [۹].

### ۱-۳-۱- تاریخچه‌ی ترکیبات بازشیف<sup>۱</sup>

در سال ۱۸۴۰ اولین ترکیب بازشیف سنتز شد. اتلینگ<sup>۲</sup> این ترکیب را که جامد سبز تیره‌ای بود، از واکنش نمک مس(II) استات و سالیسیل آلدئید و آمین نوع اول، جداسازی کرد و نام آن را بیس(سالیسیل آلدیمینو) مس(II) نهاد. پس از او هوگو شیف<sup>۳</sup> مشتقات آریل و فنیل این ترکیبات را در سال ۱۸۶۹ سنتز و جداسازی کرد و نشان داد که نسبت لیگاند به فلز در این ترکیبات ۱:۲ می‌باشد. به این ترتیب شیف روش سنتز موثر کمپلکس‌های فلزی سالیسیل آلدئید با آمین‌های نوع اول را کشف کرد. او ترکیبات دیگری را از تراکم اوره با سالیسیل آلدئید نیز به‌دست آورد.

در سال ۱۸۹۹ دلپین<sup>۴</sup>، کمپلکس‌های دیگری از همین نوع با مشتقات بنزیل و متیل در حلال الکل تهیه کرد. در این ترکیبات، نسبت لیگاند به فلز ۱:۲ بود [۱۱].

فیفر<sup>۵</sup> و همکارانش طی سال‌های ۱۹۳۱ تا ۱۹۴۲، کمپلکس‌های بازشیف متنوعی از سالیسیل آلدئید و مشتقات آن را تهیه و شناسایی کردند [۱۲].

بررسی منابع بیانگر این واقعیت است که با آن‌که از زمان تهیه و شناسایی اولین بازهای شیف بیش از یک قرن می‌گذرد، ولی مطالعات در زمینه‌ی سنتز انواع جدید بازهای شیف متقارن و نامتقارن و بررسی خواص آن‌ها از اوایل دهه‌ی هفتاد تاکنون از شدت بیشتری برخوردار بوده است [۱۳].

---

1) Schiff Base  
2) Etling  
3) Huggo Schiff  
4) Delepine  
5) Phipper

در دو دهه‌ی اخیر، انواع زیادی از ترکیبات بازشیف متقارن مشتق شده از سالیسیل آلدهید تهیه شدند و از نظر اثر گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده بر فعالیت شیمیایی بازشیف تشکیل شده و تاثیر آن‌ها بر رفتار شیمیایی فلز مرکزی کمپلکس، مورد بررسی قرار گرفتند [۱۴].

### ۱-۳-۲- تقسیم بندی لیگاندهای بازشیف

اساس طبقه بندی لیگاندهای بازشیف، متفاوت است. بر اساس بارالکتریکی به انواع خنثی و آنیونی، بر اساس تعداد اتم‌های کوئوردینه شونده در آن به انواع یک، دو، ... و هفت دندانه طبقه‌بندی می‌شوند. همچنین از نظر تقارن به انواع متقارن و نامتقارن دسته‌بندی می‌شوند. در ادامه به بررسی موارد نام برده خواهیم پرداخت.

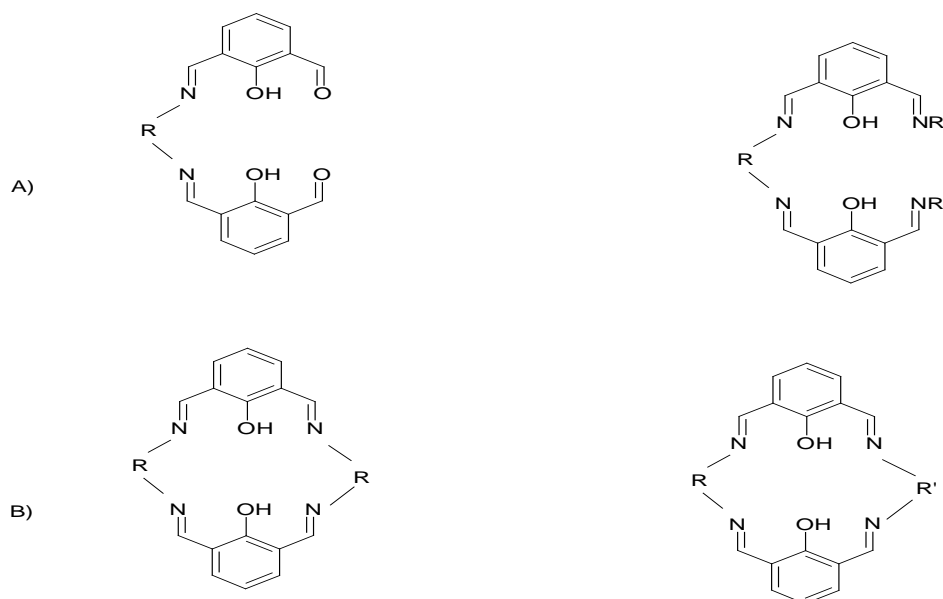
### ۱-۳-۲-۱- لیگاندهای بازشیف حلقوی و غیرحلقوی

ترکیبات بازشیف به دلیل دارا بودن انعطاف‌پذیری زیاد، می‌توانند به صورت حلقوی و غیرحلقوی ساخته شوند و به عنوان لیگاندهای کی‌لیت شونده مونو، دی، تری و مولتی، بر حسب موقعیت‌های اتصال به یون‌های فلزی طراحی می‌شوند (۱-۳) [۱۵].

این ترکیبات در اثر واکنش با  $\text{NaBH}_4$  به یک پلی‌آمین کاهش می‌یابند و توسط طیف سنجی IR،

NMR و Mass شناسایی می‌شوند [۱۵و۱۶].





شکل (۳-۱): A: لیگاندهای غیرحلقوی، B: لیگاندهای حلقوی

### ۱-۳-۲-۲ - لیگاندهای بازشیف هتروسیکل

در سال‌های اخیر گروه‌های تحقیقاتی زیادی تهیه‌ی لیگاندهای هتروسیکل جدید دارای گروه کی‌لیت شونده‌ی دی‌ایمین (-N=C-C=N-) را گزارش کرده‌اند (شکل ۴-۱).

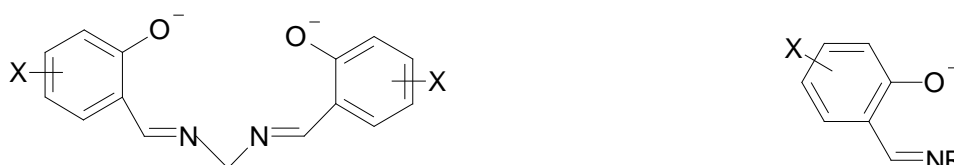
وجود هترواتم‌های مختلف می‌تواند اندازه‌ی حلقه، ماهیت جانشینی در حلقه‌ی هتروسیکل، خواص فیزیکی و شیمیایی این ترکیبات را تا حد زیادی تحت تأثیر خود قرار دهند [۱۷ و ۱۸].



شکل (۴-۱): دو نمونه از لیگاندهای هتروسیکل دارای گروه کی‌لیت شونده‌ی دی‌ایمین.

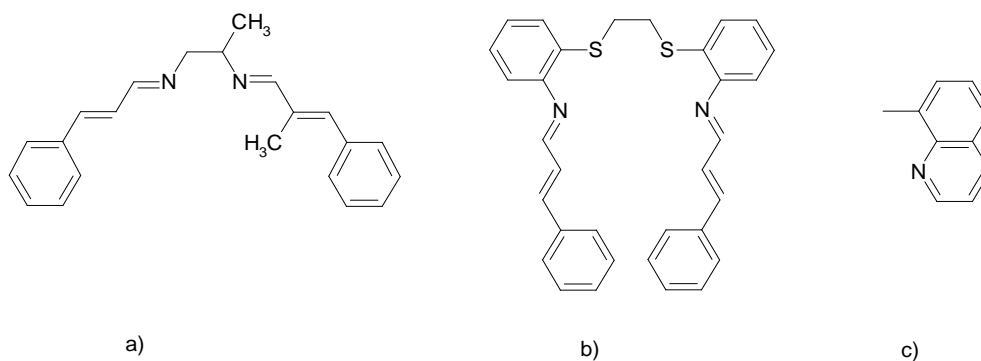
## ۱-۳-۲-۳- لیگاندهای بازشیف آنیونی و خنثی

لیگاندهای آنیونی مانند لیگاندهای مشتقات سالن (شکل ۵-۱) می‌باشند که برای بررسی توسعه در جهت شیمی فضایی کمپلکس‌های بازشیف به کار می‌روند [۱۹].



شکل (۵-۱): دو نمونه از لیگاندهای آنیونی مشتقات سالن.

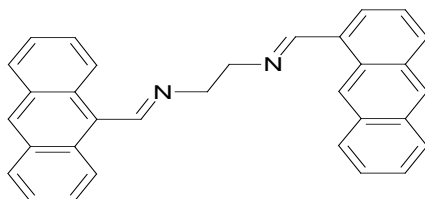
مشتقات خنثی نیز به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند و شامل لیگاندهای بازشیف کی‌لیت شونده‌ی یک، دو، سه و چند دندانه می‌باشند، که بر اساس موقعیت اتصال به یون‌های فلز، طراحی و ساخته می‌شوند. چند نمونه از این ترکیبات در شکل (۶-۱) نشان داده شده است [۲۲-۲۰ و ۱۰].



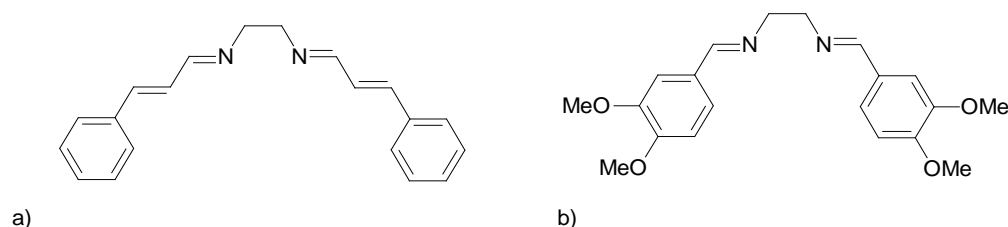
شکل (۶-۱): (a) لیگاند دودندانه ، (b) لیگاند چند دندانه ، (c) لیگاند یک دندانه

لیگاندهای دودندانه‌ی شامل گروه‌های ایمین قادرند به عنوان تنظیم کننده‌ی ساختار و خواص الکترونی مراکز فلزات واسطه به کار روند [۲۳ و ۱۷]. در شکل (۷-۱) لیگاند بازشیف حاصل از تراکم آنتریل-۹- کربوکسیل آلدهید و ۳۱- دی آمینو پروپان نشان داده شده است [۲۳].

دی‌ایمین‌های متقارن به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، لیگاند بازشیف  $ca_2en$ ، از تراکم اتیلن دی‌آمین و ترانس سینامالدهید نیز نمونه دیگری از دی‌ایمین غیر مزدوج متقارن می‌باشد (۸-۱) [۲۴].



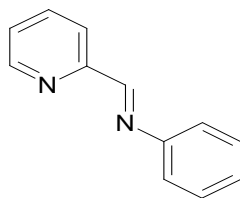
شکل (۷-۱): لیگاند باز شیف حاصل از تراکم آنتریل - ۹ - کربوکسیل آلدهید و ۱ و ۳-دی‌آمینو پروپان



شکل (۸-۱): (a) دی‌ایمین غیر مزدوج متقارن حاصل از تراکم اتیلن دی‌آمین و ترانس سینامالدهید [۲۴]

(b) لیگاند متقارن  $N,N'$  - بیس (۳ و ۴ - دی متوکسی بنزالدهید) اتیلن دی‌ایمین [۲۵]

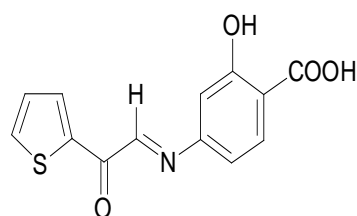
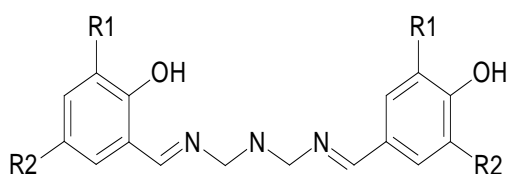
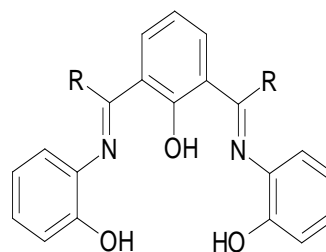
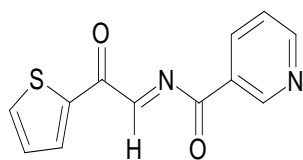
شکل (۹-۱) نمونه‌ای از دی‌ایمین نامتقارن شامل ایمینو پیریدین می‌باشد که گروه‌های ایمین به- صورت مزدوج قرار گرفته اند [۲۶].



شکل (۹-۱): دی‌ایمین نامتقارن شامل ایمینو پیریدین

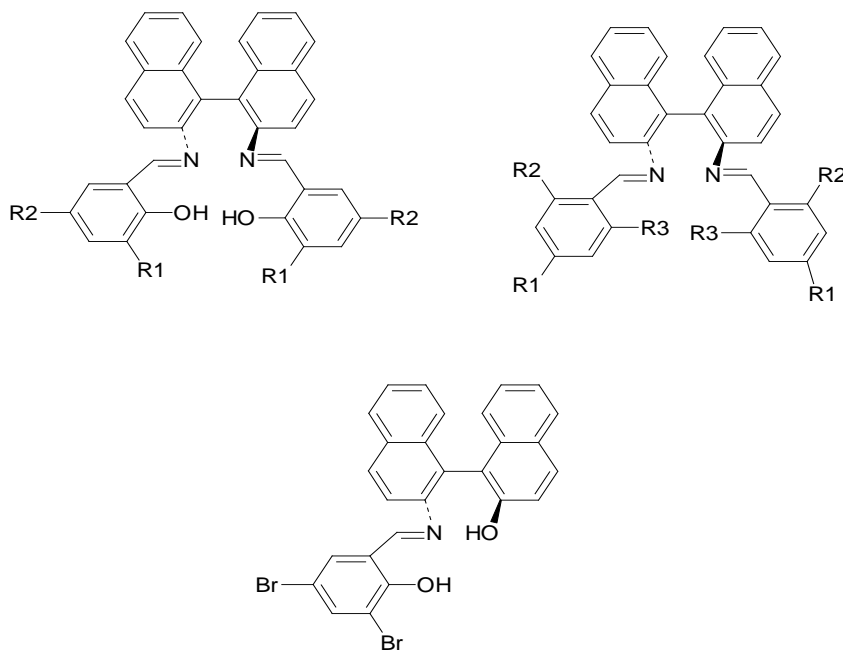
همچنین لیگاندهای باز شیف پنج، شش و هفت دندانه نیز تهیه شده‌اند. در شکل (۱۰-۱) نمونه‌ای از لیگاندهای باز شیف پنج دندانه نشان داده شده است. این لیگاندها قادرند از طریق زوج الکترون

غیرپیوندی روی اتم‌های اکسیژن گروه هیدروکسیل و زوج الکترون نیتروژن‌های ایمین و زوج الکترون تنهای آمین به فلز کوئوردینه شود [۲۷].



شکل (۱-۱۰): لیگاندهای بازشیف پنج دندانه با اثر دهندگی از طریق زوج الکترون غیرپیوندی روی اتم‌های اکسیژن گروه هیدروکسیل و کربوکسیل و زوج الکترون نیتروژن‌های ایمین و زوج الکترون تنهای آمین [۲۷ و ۲۸].

در شکل (۱-۱۱) لیگاندهای بازشیف بی‌نفیل کایرال نشان داده شده است که می‌توانند به شکل لیگاندهای تک دندانه و چند دندانه عمل کنند. این لیگاندها در واکنش‌های کاتالیزوری توسط کمپلکس‌های فلزات مختلف با ارزش هستند [۹ و ۲۰].



شکل (۱-۱): لیگاندهای بازشیف بی نفتیل کایرال

### ۱-۳-۳- کاربرد و اهمیت ترکیبات بازشیف

ترکیبات بازشیف کاتالیزکننده واکنش‌ها، باعث کاهش انرژی فعال‌سازی، افزایش سرعت و افزایش انتخاب-گری واکنش‌های ویژه می‌شوند [۲۹].

این ترکیبات کاندیدای مناسبی جهت تعدیل خواص شیمیایی و ساختاری در کمپلکس‌های فلزات واسطه و اصلی بوده، همچنین به علت خواص فلئورسان در وسایل ارتباطات نوری نیز به کار می‌روند [۳۰].

در سال‌های اخیر لیگاندهای بازشیف کاربرد وسیعی در شیمی آلی - فلزی [۹۳۱]، شیمی زیست معدنی، پزشکی و صنایع مختلف شیمیایی از خود نشان داده‌اند [۳۲ و ۳۳]، علاوه بر این در زمینه‌های بیولوژیکی بسیار مفید هستند [۳۴].

کاربردهای جدید از قبیل ضدافسردگی، ضد میکروب، ضد تومور، ضد سرطان، ضد آفت و دیگر عوامل دارویی نیز برای این ترکیبات گزارش شده است [۲۱].

اخیراً مطالعات زیادی روی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات مختلف با مولکول DNA صورت گرفته، که یکی از مهمترین این ترکیبات، بازشیف‌ها هستند. نحوه‌ی برهم‌کنش ترکیبات بازشیف با مولکول DNA توسط تکنیک‌های الکتروشیمیایی و طیف‌سنجی مختلف تعیین می‌شود. نتایج آزمایشات نشان می‌دهد که این مولکول‌ها قادر به تشکیل پیوند با رشته‌ی DNA می‌باشند. استفاده از این ترکیبات باعث می‌شود تا بدون نشاندار کردن، توالی حالت‌های هیبریداسیون در زیست حسگر<sup>۱</sup> DNA شناسایی شود [۳۵].

### ۱-۳-۴ - شیمی کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای بازشیف

کمپلکس‌های حاصل از لیگاندهای بازشیف فراوان هستند که این نشان دهنده‌ی سنتز آسان، کاربرد گسترده و امکان اصلاح ساختارهای متنوع آن‌ها است [۳۴]. ایمین‌ها در پیوند با یون‌های فلزات مختلف در ترکیبات کمپلکس از طریق زوج الکترون تنهای روی اتم نیتروژن به مرکز فلزی کوئوردینه می‌شوند و می‌توانند به صورت تک دندانه، دو، سه و حتی چهار دندانه عمل کنند [۲۰].

کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای بازشیف در سال‌های اخیر مورد توجه گروه‌های تحقیقاتی زیادی قرار گرفته است، زیرا این کمپلکس‌ها نقش مهمی را در توسعه شیمی کوئوردیناسیون ایفا می‌کنند [۳۷، ۳۶ و ۳۴ و ۳۱].

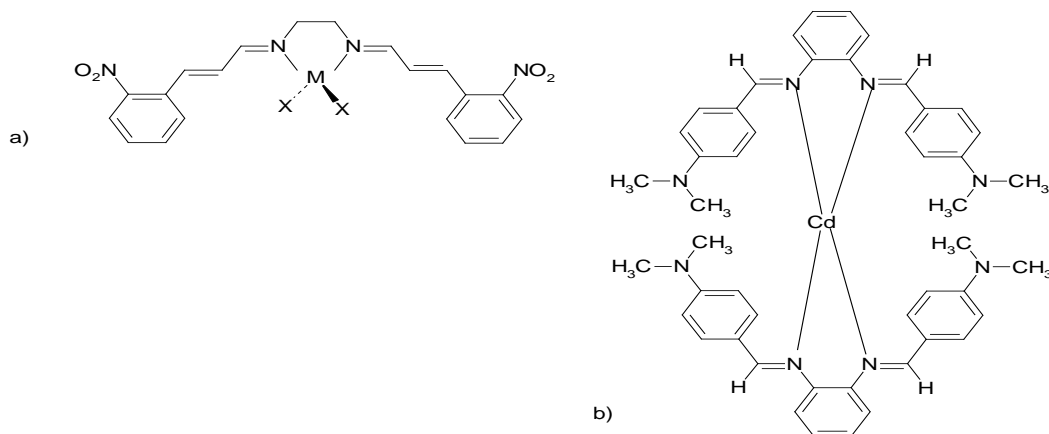
بسیاری از کمپلکس‌های  $MLX_2$  و  $ML_2$  از فلزات  $Zn(II)$ ،  $Co(II)$ ،  $Ni(II)$  و  $Cd(II)$  با لیگاندهای بازشیف دی‌ایمین تهیه و ساختار بلوری آن‌ها تعیین شده است (شکل ۱-۱۲) [۳۸ و ۳۷].

1) Biosensor

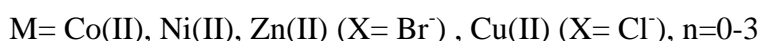
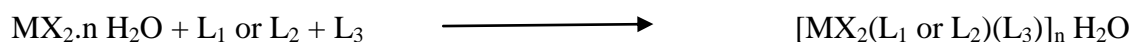
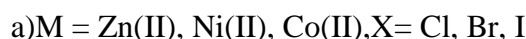
طراحی و اولین عضو خانواده‌ی جدید لیگاندهای بازشیف سه دندانه‌ای برای استفاده در تهیه‌ی کمپلکس‌های دو هرمی مثلثی با موفقیت انجام شده است. این لیگاندها، به صورت کمربندی، قسمت استوایی مثلثی شکل ساختار دو هرمی مثلثی را اشغال می‌کنند [۳۹].

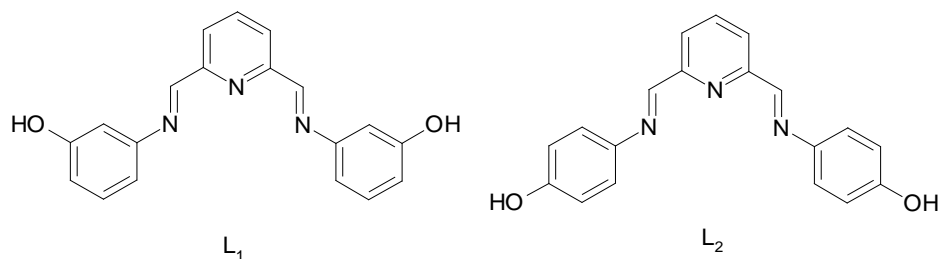
در شکل (۱-۱۳) دو نمونه از این لیگاندها و واکنش تهیه‌ی کمپلکس‌های مربوطه نشان داده شده است [۴۰]. هدف از تهیه‌ی چنین ترکیبات بازشیف، دستیابی و تهیه‌ی ماده‌ی اولیه برای کمپلکس‌های ابرمولکولی می‌باشد. بهینه‌سازی این ترکیبات همراه با تهیه و مطالعه‌ی کمپلکس‌های آن‌ها با گروه‌های عاملی متفاوت، مرکز توجه مطالعات روی این ترکیبات در آینده می‌باشد [۴۰].

در بعضی موارد که خالص‌سازی لیگاند بازشیف و کمپلکس‌های مربوطه توسط روش‌های کروماتوگرافی منجر به تجزیه می‌شود و تکرار در تبلور مجدد آن‌ها یک روش وقت‌گیر و پرهزینه است، این کمپلکس‌ها را می‌توان توسط اثر تمپلت تهیه کرد [۴۱].

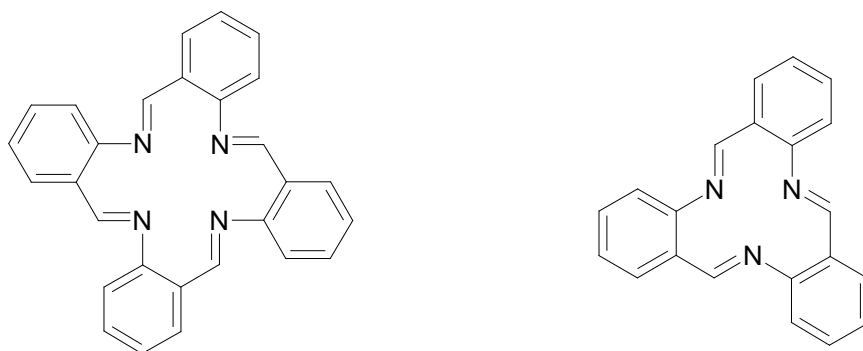


شکل (۱-۱۲): دو نمونه از کمپلکس‌های بازشیف با لیگاندهای دی‌ایمینی



شکل (۱۳-۱): لیگاندهای سه دندان‌ه ای  $L_1$  ,  $L_2$ 

همچنین کمپلکس‌های فلزی با لیگاندهای بازشیف حلقوی نیز تهیه شده‌اند. در شکل (۱۴-۱) دو نمونه از لیگاندهایی که می‌توانند در سنتز کمپلکس‌های ماکروسیکل شرکت کنند، نشان داده شده است.



شکل (۱۴-۱): دو نمونه از لیگاندهای بازشیف حلقوی.

ویژگی‌هایی چون تنوع ساختار، تنوع خواص مغناطیسی و طیفی و همچنین تغییر یون فلز مرکزی، آنها را برای مطالعات مختلف از جمله حسگرهای نوری، کاربرد به‌عنوان حساس‌کننده‌ها در فتودینامیک‌تراپی و تشخیص زیست‌پزشکی و نوکلئازهای مصنوعی برای شکافت آبکافتی یا تبادل استری شدن از اسکلت دی‌استرفسفات DNA و RNA مناسب می‌سازد [۳۵]. این قبیل کمپلکس‌ها همچنین می‌توانند مدل‌های سنتزی مناسبی برای شناسایی و چگونگی عمل در متالوپروتئین‌ها و متالوآنزیم‌ها باشند [۳۲ و ۴۲].



تعدادی از لیگاندهای بازشیف به تنهایی نشر فلورسانس از خود نشان می‌دهند که این نشر در کمپلکس‌های مربوط به این لیگاندها ممکن است خاموش گردیده و یا اینکه نشر آن افزایش یابد [۳۳]. خاموش شدن نشر فلورسانس توسط یون فلزی که به عواملی چون فرآیندهای اختلال مغناطیسی، فعالیت اکسایش-کاهش، انتقال انرژی الکترونی و غیره بستگی دارد، پدیده‌ای متعارف و شناخته شده می‌باشد [۴۳].

علاوه بر خاموشی نشر فلورسانس، برخی از کمپلکس‌های فلزی سبب افزایش نشر فلورسانس می‌گردند که دارای کاربردهای فتوشیمیایی زیادی می‌باشند [۴۳].

در غیاب یون فلزی، فلورسانس لیگاند به وسیله فرآیند انتقال الکترون فتوالقایی<sup>۱</sup> (PET) خاموش می‌گردد، در صورتی که در کمپلکس به علت کوئوردینه شدن جفت الکترون‌های غیر پیوندی لیگاند به یون فلز از انجام فرآیند PET جلوگیری کرده، بنابراین شدت فلورسانس افزایش می‌یابد [۴۴].

بسیاری از کمپلکس‌های بازشیف، فعالیت‌های کاتالیزوری بسیار خوبی را در واکنش‌های مختلف تحت دمای بالا (بالتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد) و در حضور رطوبت نشان می‌دهند [۳۳ و ۴۵]. خاصیت کاتالیزوری این کمپلکس‌ها در سال ۱۹۹۵ برای اولین بار گزارش شد و هر روزه کاربردهای مختلف آن‌ها در واکنش‌های متنوع زیست معدنی مشخص می‌شود [۳۳ و ۴۶]. مسیر مناسب تهیه و پایداری گرمایی لیگاندهای بازشیف سهم مهمی را برای کاربردهای فلزی به عنوان کاتالیزور دارد [۳۳].

نقش کمپلکس‌های فلزات واسطه بازشیف در فعالیت‌های کاتالیزوری به عنوان کاتالیزورهای همگن و کاتالیزورهای ناهمگن گزارش شده است [۴۷]. اخیراً به علت مشاهده فعالیت کاتالیزوری کمپلکس-

---

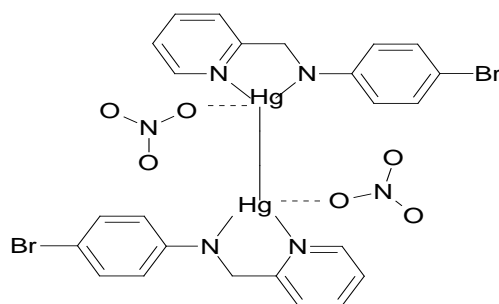
1) Photo induced electron transfer

های بازشیف در سنتز محصولات شاخه‌دار با اهمیت، پلی‌اتیلن‌های خطی و همچنین پلی‌میریزاسیون اولفین‌ها، تهیه‌ی این کمپلکس‌ها مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۳۴ و ۴۸].

### ۱-۴-۱- کمپلکس‌های دارای پیوند فلز-فلز

اولین ترکیبی که در آن پیوند فلز-فلز مشخص شد یون  $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$  است که اتم‌های رنیوم در سه رأس مثلث واقع هستند و با یکدیگر پیوندهای دوگانه رنیوم دارند [۴۹ و ۵۰].

در سال‌های اخیر با توجه به توسعه‌ی گسترده‌ی ترکیبات بازشیف، تهیه‌ی کمپلکس‌های دارای پیوند فلز-فلز با این نوع لیگاندها انجام شده است که در بعضی کمپلکس‌های  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Hg}^+$  [۴۹-۵۱],  $\text{Ag}^+$  [۵۱] نیز پیوند فلز-فلز مشاهده می‌شود.



شکل (۱-۱۵): کمپلکس دارای پیوند فلز-فلز  $\text{Hg}^+$

### ۱-۴-۲- کمپلکس‌های مارپیچی<sup>۱</sup>

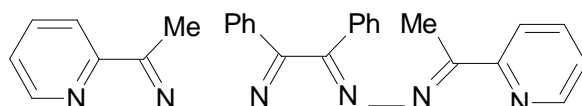
برای تشکیل چنین کمپلکس‌هایی لیگاند باید دارای شرایط زیر باشد:

الف) لیگاند باید دارای چندین موقعیت مختلف برای کوئوردینه شدن به یون‌های فلزی باشد و همچنین قابلیت کوئوردینه شدن به یون‌های فلزی مختلفی را داشته باشد.

1) Helix

ب) بین موقعیت‌های مختلف برای کوئوردینه شدن به فلز مرکزی، یک پل مناسبی از اتم‌های کربن باشد. این پل باید به راحتی حول پیوندهای کربن-کربن دوران کند [۵۴]. اگر نسبت بین فلز و لیگاند ۲:۲ باشد، به چنین کمپلکس‌هایی مارپیچ دو رشته‌ای<sup>۱</sup> می‌گویند که برای نقره و مس با عدد اکسایش ۱ مشاهده می‌شود [۵۵-۵۷]. ولی اگر نسبت بین فلز و لیگاند ۳:۲ باشد به چنین کمپلکس‌هایی مارپیچ سه رشته‌ای<sup>۳</sup> می‌گویند، که بیشتر برای کبالت، نیکل و روی با اعداد اکسایش ۲ مشاهده می‌شود [۵۸ و ۵۹].

ساختار مارپیچی برای کمپلکس‌های آلی-فلزی اولین بار توسط هریس<sup>۴</sup> و مکنزی<sup>۵</sup> در سال ۱۹۶۹ برای کمپلکس‌های مس(II) از بیس(پیریدینال) اتیلن‌دی‌آمین پیشنهاد شد [۶۰]. نمونه‌های کمپلکس‌های مارپیچی در حال حاضر متعدد هستند در همه‌ی این کمپلکس‌ها، لیگاند شامل اتم‌های دهنده‌ی مناسب غیر مارپیچی است، اما خواص کوئوردیناسیون یون‌های فلز، لیگاند را به گونه‌ای که برای رفتار یک توپولوژی مارپیچی فرض می‌شود هدایت می‌کند [۵۴ و ۱۶۲]. لیگاند نشان داده شده در شکل (۱-۱۶) با یون  $Hg^{2+}$  به نسبت ۲:۱ کمپلکس مارپیچی دو هسته‌ای ایجاد می‌کند [۵۴].



شکل (۱-۱۶): لیگاند چند دندان‌ه‌ی مناسب برای تهیه‌ی کمپلکس‌های مارپیچی

<sup>2</sup>)Double-Stranded Helicaterc  
<sup>3</sup>)Triple--Stranded Helicaterc  
<sup>4</sup>)Harries  
<sup>5</sup>)Mckenzi

### ۱-۴-۳- کمپلکس‌های دو هسته‌ای

کمپلکس‌های فلزات واسطه دوهسته‌ای با لیگاندهای بازشیف کاربردهایی چون خاصیت ضد میکروبی، ضد قارچی و... از خود نشان می‌دهند. پیلکینگتون<sup>۱</sup> و رابسون<sup>۲</sup>، پیشگامان کار بر روی کمپلکس‌های ماکروسیکل دوهسته‌ای می‌باشند [۶۳]. به علت توانایی کوئوردیناسیون ویژه، این ترکیبات به طور گسترده‌ای به عنوان مدل‌هایی از جایگاه زیستی فلزات و سیستم‌های مناسبی جهت مولکول‌های ساده-ی فعال کننده مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۶۴].

### ۱-۵- ساختار و خواص پلیمرهای کوئوردیناسیون

طراحی ساختارهای بلوری و کنترل آرایش‌های مولکولی پلیمرهای کوئوردیناسیونی در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۶۵]. طراحی آگاهانه‌ی این ترکیبات به واسطه‌ی پتانسیل آن‌ها در کاربردهای جدید مواد جامد، تمایل به خود تراکمی<sup>۳</sup> با توپولوژی‌های شبکه‌ای ویژه، بسیار سریع رشد کرده است [۶۶].

به طور متعارف، اصطلاح پلیمر کوئوردیناسیونی برای ترکیباتی به کار می‌رود که یون‌های فلزی با لیگاندهای چنداتمی مثل سیانید یا کربوکسیلات یا ... پل می‌شود [۶۷].

یون‌هایی با آرایش الکترونی  $d^{10}$  مثل  $Zn^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Hg^{2+}$  برای ساختار پلیمر کوئوردیناسیونی مناسبند. آرایش الکترونی  $d^1$  کروی با محیط کوئوردیناسیونی انعطاف پذیر، تشکیل کمپلکس‌های متنوع از چهاروجهی تا هشت وجهی می‌دهد و انحراف‌های متعدد در چند وجهی‌های ایده‌آل به راحتی اتفاق می‌افتد. فعال بودن عمومی کمپلکس‌های با یون فلزی  $d^1$  و تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیونی

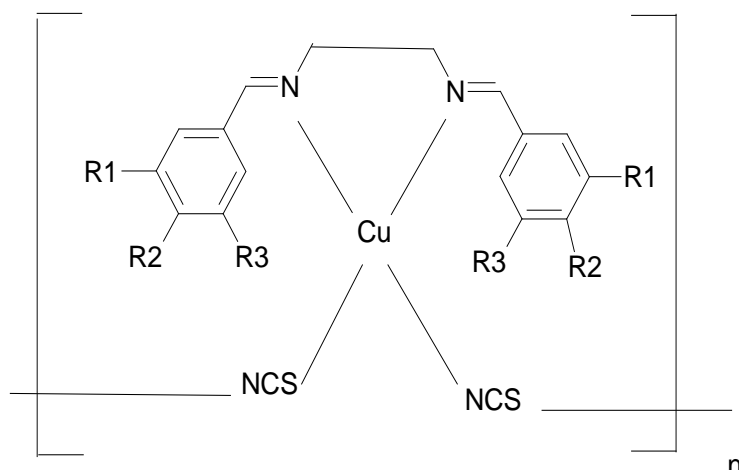
1) Pilkington  
2) Robson  
3) Self-assembly

برگشت پذیر است که یون‌های فلزی و لیگاندها را قادر به نوآرایی می‌کند تا در طی پروسه‌ی پلیمری شدن، به ساختار شبکه‌ای منظم‌تری برسند (پلیمرهایی با ساختار یک بعدی، دوبعدی و سه بعدی) [۶۸].

یکی از اولین ترکیبات کوئوردیناسیونی پلیمری که تا به حال به طور سیستماتیک مورد مطالعه قرار گرفته است، Prussian blue می‌باشد؛ یک پلیمر کوئوردیناسیونی که با اتصالات Fe-CN-Fe بنا نهاده شده است [۶۷ و ۶۹].

سنتز و شناسایی پلیمرهای کوئوردیناسیونی جدید بزرگترین جذابیت را در زمینه‌ی بلورشناسی و شیمی کوئوردیناسیون دارند. این جذابیت به دلیل کاربردها، تنوع معماری و توپولوژی آنها می‌باشد [۶۷].

انواع مختلف یون‌های فلزی، ساختار لیگاندهای آلی، حلال و دما فاکتورهای مهم برای سنتز شبکه‌های آلی فلزی مورد نظر هستند. انتخاب لیگاند پلساز یکی از مراحل مهم کلیدی برای سنتز این پلیمرها به‌شمار می‌رود. مشخص شده است که لیگاندهای سخت<sup>۱</sup> ممکن است که رشد قابل کنترل شبکه بلوری را اجازه دهند. اگرچه لیگاندهای انعطاف‌پذیر بیشتر برای تشکیل پلیمرهای کوئوردیناسیونی به-کار می‌روند. همچنین آنیون‌هایی مثل آزید و تیوسیانات نقش مهمی در تعیین ساختار پلیمری کمپلکس‌های فلزات واسطه بازی می‌کنند. آنیون  $SCN^-$  یک لیگاند دوسردندانه با دو اتم دهنده‌ی متفاوت است که می‌تواند از سر N یا S یا هر دو کوئوردینه شود و دیمرها، پلیمرها و ایزومری اتصال ایجاد کند (شکل ۱-۱۷) [۶۷].



شکل (۱-۱۷): پلیمر کوئوردیناسیونی مس (I) تیوسیانات

## ۱-۶-۱- جیوه

### ۱-۶-۱- توصیف

فلز جیوه<sup>۱</sup> با عدد اتمی ۸۰، وزن اتمی ۲۰۰/۵۹، عنصر سوم در گروه ۱۲ جدول تناوبی می‌باشد. این عنصر، فلزی سنگین، نقره‌ای رنگ با ساختار رومبوهدرال است که یک ظرفیتی یا دو ظرفیتی می‌باشد. جیوه به صورت آزاد در طبیعت بسیار نایاب است و به صورت عمده در سنگ معدن سینابر<sup>۲</sup> در اسپانیا و ایتالیا یافت می‌شود. رسانایی حرارتی جیوه بسیار کم بوده در صورتی که رسانایی الکتریکی آن متوسط است. این عنصر در جهان باستان در کشورهای چین و هند شناخته شده بود و در ۱۵۰۰ سال قبل از میلاد در اهرام ثلاثه‌ی مصر هم وجود داشته است. یونانیان باستان از این فلز سمی در پمادها و رومیان از آن در لوازم آرایشی استفاده می‌کردند. کیمیاگران تصور می‌کردند تمامی مواد از این عنصر ساخته شده‌اند. همچنین می‌پنداشتند در صورتی که جیوه سخت شود، به طلا تبدیل خواهد شد. حدود ۵۰ درصد از تولیدات این عنصر در دنیا در کشورهای ایتالیا و اسپانیا می‌باشد. این فلز از گرم کردن سینابر

1)Mercury  
2)Cinnabar

در هوا و توسط تراکم بخار حاصل تولید می‌شود. نمک‌های مهم جیوه عبارت‌اند از کلریدجیوه و فولمینات جیوه، که کاربردهای زیادی به عنوان چاشنی در مواد منفجره دارند. از دیگر نمک‌های جیوه می‌توان سولفیدجیوه را نام برد. جیوه سمی است و به راحتی توسط دستگاه تنفسی جذب می‌شود و به معده و روده آسیب می‌رساند. وجود این عنصر در هوا خطرناک است [۷۰].

واکنش پذیری آن نسبت به روی و کادمیم کمتر است و جایگزین هیدروژن اسیدها نمی‌شود. حالت-های اکسایش عادی این عنصر +۱ و +۲ است. نمونه‌های بسیار نادری هم از ترکیبات جیوه +۳ وجود دارد.

کیمیایگران نام خدای رومیان Mercury را برای این عنصر در نظر گرفتند. نماد جیوه Hg از واژه‌ی hydrargyrum که لاتینی شده‌ی کلمه‌ی یونانی hydrargyros می‌باشد، برگرفته شده که ریشه‌های یونانی این واژه‌ی مرکب به معنی آب و نقره می‌باشد.

جیوه (II) با آرایش الکترونی  $d^{10}$  دیامغناطیس بوده و از آن جایی که آرایش الکترونی  $d^{10}$  هیچگونه برتری ساختاری از دیدگاه پایداری میدان لیگاند (CFSE) ندارد، لذا با توجه به نوع و تعداد لیگاند مورد-استفاده ساختارهای بلوری متفاوتی از خود نشان می‌دهد [۷۱].

## ۱-۶-۲- کاربردهای جیوه

جیوه به‌طور گسترده‌ای برای ساخت فشارسنج‌ها و پمپ‌های تخلیه‌ی فشار و دیگر تجهیزات آزمایشگاهی به‌کار می‌رود. از جیوه برای ساخت لامپ‌ها و تابلوهای تبلیغاتی و همچنین برای ساخت سوئیچ‌های جیوه‌ای و دیگر دستگاه‌های الکترونی استفاده می‌شود. از دیگر کاربردهای این عنصر برای ساخت آفت‌کش‌ها، دندان‌سازی، عامل ضد رسوب در رنگ‌ها و باتری‌ها و همچنین به عنوان کاتالیزور

استفاده می‌شود. چون به‌آسانی با طلا تولید ملغمه<sup>۱</sup> می‌کند، برای تهیه‌ی طلا از سنگ معدن مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷۰].

ترکیبات جیوه (II) در صنایع کاغذ، رنگ‌ها، مواد آرایشی، نگهدارنده، مانومترها، لامپ‌های فلورسنت و باتری‌های جیوه کاربرد دارد [۷۲].

علیرغم خواص ترکیبات جیوه (II) و کاربردهای آن، گزارش‌ها و مقالات کمی از آن‌ها در سال‌های اخیر به چشم می‌خورد [۶۹]. نتایج یک تحقیق در موسسه تحقیقاتی کمبریج<sup>۲</sup> تنها ۱۲۳ کمپلکس تیوسیا-نات جیوه را نشان می‌دهد و اغلب این کمپلکس‌های جیوه (II) ساختارهای مونومری دارند و از انواع پلیمرهای کوئوردیناسیونی در بین آنها کمتر دیده می‌شود [۷۲].

### ۱-۶-۳- خواص پلیمرهای کوئوردیناسیونی جیوه (II)

خود تراکمی لیگاندهای چنددندانه و یون‌های فلزات واسطه در تشکیل شبکه‌ها و پلیمرهای کوئوردیناسیونی، زمینه‌ای در حال رشد در پژوهش‌ها است [۷۳].

یون جیوه (II) برای ساخت شبکه‌ها و پلیمرهای کوئوردیناسیونی مناسب است. آرایش  $d^10$  کروی به انعطاف‌پذیری محیط کوئوردیناسیون و تعداد لیگاند وابسته است، بنابراین کمپلکس‌های جیوه (II) می‌توانند به‌آسانی هر یک از ساختارهای متنوع مثل مسطح مثلثی، هشت وجهی، مسطح مربع و ترجیحا چهاروجهی را اختیار کنند که وابسته به ساختار لیگاند و شرایط واکنش می‌باشد [۶۸ و ۷۴].

بنابراین به‌علت تغییرپذیری عمومی کمپلکس‌های جیوه (II)، تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیون برگشت‌پذیر است که یون‌های فلز و لیگاند را قادر می‌سازد تا در طول فرآیند تشکیل پلیمر نوآرایی

1) Amalgam

2) CambridgeStructureDatabase



انجام دهند تا ساختارهای شبکه‌ای منظم‌تری به دست آید. در نتیجه می‌توان گفت که یون جیوه (II) می‌تواند همه انواع ساختارها را بپذیرد [۶۸].

### ۱-۶-۴- تنوع ساختار در کمپلکس‌های جیوه (II)

آرایش لیگاندها در اطراف فلز مرکزی و شکل هندسی ترکیبات کوئوردیناسیون از جمله مسائلی است که در شیمی کوئوردیناسیون اهمیت بسیاری دارند. عواملی که در عدد کوئوردیناسیون دخالت دارند عبارتند از:

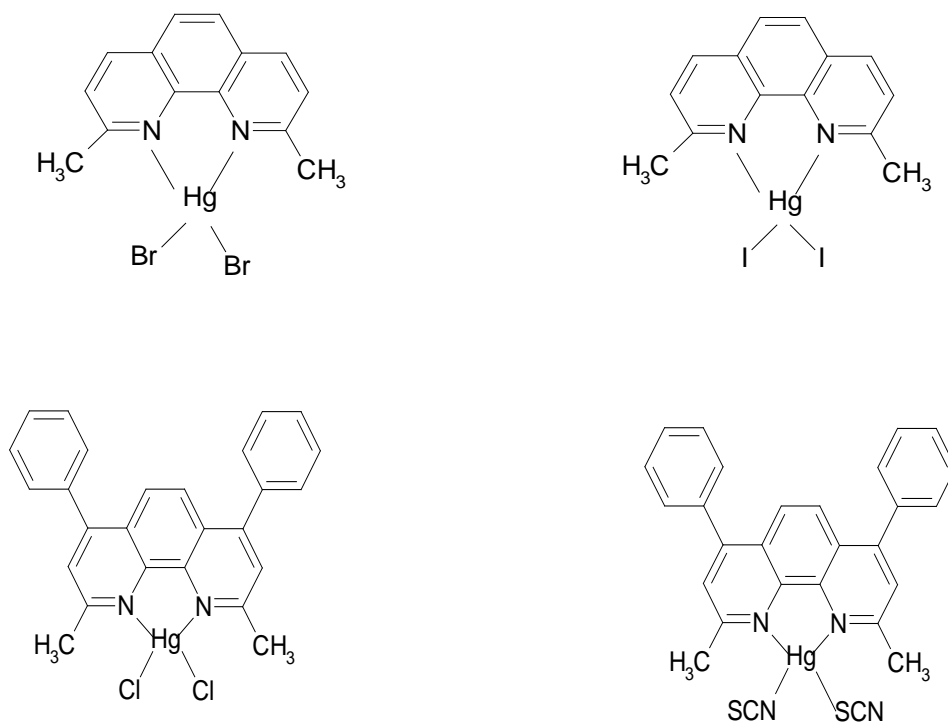
(۱) آرایش الکترونی، حالت اکسایش و انرژی اوربیتال‌های فلز مرکزی

(۲) ماهیت و تعداد لیگاند

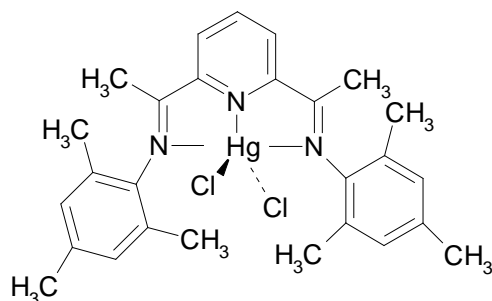
(۳) اندازه‌ی اتم مرکزی و ممانعت فضایی

کمپلکس‌های جیوه (II) از نظر ساختاری تنوع گوناگونی دارند، که بسته به نوع حلال، آنیون، دمای واکنش و همچنین نوع و تعداد لیگاندهای اطراف اتم مرکزی، متفاوت خواهد بود [۶۹].

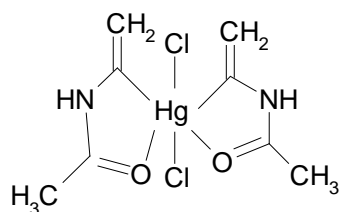
یون جیوه (II) به عنوان اسید نرم قادر به تشکیل کمپلکس‌هایی با اعداد کوئوردیناسیون متنوع ۳ تا ۷ است، مانند مسطح مثلثی، هشت‌وجهی، مسطح مربعی و ترجیحا چهاروجهی، بنابراین در اشکال مختلفی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی ظاهر می‌شود [۶۹ و ۷۴]. در اثر فرآیند پلیمری شدن و با توجه به لیگاند به کار رفته می‌توان انواع پلیمرهای یک بعدی، دوبعدی و سه بعدی را تهیه کرد. در ادامه چند نمونه از ساختارهای کمپلکس‌های جیوه (II) آورده شده است.



شکل (۱-۱۸): ساختار چهاروجهی انحراف یافته برای کمپلکس های جیوه (II) [۷۵-۷۸]



شکل (۱-۱۹): ساختار دوهرمی مثلثی برای کمپلکس های جیوه (II) [۷۹]



شکل (۱-۲۰): ساختار هشت وجهی انحراف یافته برای کمپلکس های جیوه (II) [۸۰]

مثلا اگر لیگاند از مشتقات پیرازین باشد، دو نوع کمپلکس خواهیم داشت: در مشتقات با فرمول

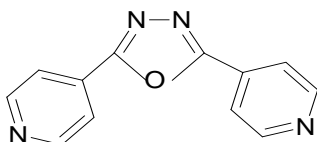
$HgX_2L$  عدد کوئوردیناسیون معمولا ۶ است و در شبکه هیچ حفره یا مکان خالی دیده نمی شود. در

مشتقات با فرمول  $(Hg_2X)_2L$  تمایل به اعداد کوئوردیناسیون ۴ یا ۵ دیده می شود و یون های جیوه- (II) یک یا دو حفره و مکان خالی در ساختار دارند و برهم کنش بسیار ضعیفی با جفت الکترون تنهای آنیون مشترک در فاصله‌ی دورتر دارد. ابعاد شبکه به موازات تعداد اتم های کوئوردینه شده به مرکز جیوه (II) ادامه می یابد. هر چه تعداد مکان های کوئوردینه خالی بیشتر شود ابعاد ساختار کاهش می یابد. جانشینی اتم های هیدروژن در حلقه‌ی پیرازین با گروه متیل، خواص شبکه‌ی پلیمری را تغییر می دهد. تحقیقات نشان می دهد مشتقات پیرازین برای تهیه‌ی پلیمرهای کوئوردیناسیونی با یون های فلزی دیگر نیز به کار می رود. لیگاندهای پیرازین می توانند پل ساز باشند که با تغییر لیگاند شبکه‌های یک، دو و سه بعدی تشکیل می شود [۶۹].

یکی از ساختارهایی که اغلب در کمپلکس های جیوه (II) مشاهده می شود، ساختار چهاروجهی انحراف- یافته است که مثال هایی از آن در شکل (۱-۱۸) نشان داده شده است.

علاوه بر این ساختار، بسته به نوع لیگاند و شرایط واکنش کمپلکس های ۵ و ۶ کوئوردینه از جیوه (II) نیز گزارش شده است که در شکل های (۱-۱۹) و (۱-۲۰) ارائه شده اند.

بررسی ها نشان می دهد از بین فاکتورهای ساختار شیمیایی لیگاندهای آلی، ترجیح ساختار کوئوردیناسیون فلز، یون های مشترک معدنی و نسبت لیگاند به فلز، انتخاب لیگاندهای آلی مختلف از بقیه مهم تر است [۶۹]. در سال های اخیر، پلیمرهای کوئوردیناسیونی یک، دو و سه بعدی زیادی با مشتقات پیریدیل انعطاف پذیر و سخت، شامل لیگاندهای آلی دو یا چند دندان ساخته شده است (شکل ۱-۲۱) [۷۴].



شکل (۱-۲۱): ساختار عمومی لیگاند ۵و۲-بیس (۴-پیریدیل)-۱و۳و۴-اکسادیازول

مرسلی و همکارانش در بیش از یک دهه‌ی اخیر، چندین کمپلکس جیوه (II) را با روش بلورگیری به روش شاخه‌ی جانبی، سنتز و شناسایی کرده‌اند که در این جا به نمونه‌ای از آن‌ها اشاره می‌شود:

(۱) کمپلکس  $[Hg_2(\mu\text{-bpe})(\mu\text{-OAc})_2(\mu\text{-SCN})_2]_n$  حاصل واکنش ۱و۲-بیس (۴-پیریدیل) اتن با

استات جیوه (II) و تیوسیانات جیوه (II) (شکل ۱-۲۲) [۸۱].

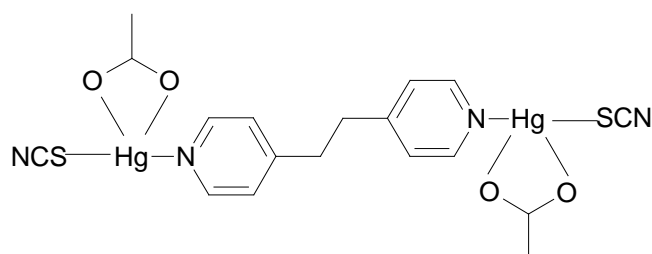
(۲) کمپلکس  $[Hg_2(\mu\text{-1,8-bpy})(\mu\text{-OAc})_2(\text{SCN})_2]$  حاصل از واکنش ۴و۴-بای پیریدین با

مخلوط استات جیوه (II) و تیوسیانات جیوه (II) (شکل ۱-۲۳) [۸۲]

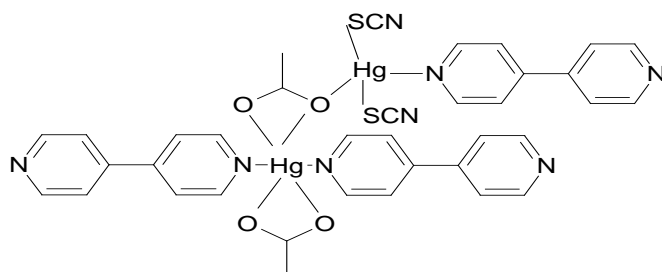
(۳) کمپلکس  $[Hg(\text{Hpyterpy})(\text{SCN})_2]_2(\text{MeSO}_4)_2$  حاصل واکنش تیوسیانات جیوه (II) با

لیگاند 4'-4-pyridyl-2,2':6',2"-terpyridine(pyterpy). این لیگاند دارای سه حالت

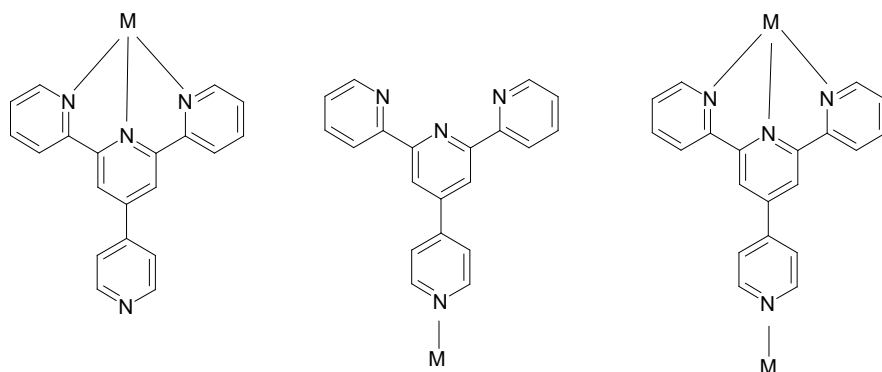
کوئوردیناسیونی مختلف است که در شکل (۱-۲۴) نشان داده شده است [۸۳].



شکل (۱-۲۲): کمپلکس  $[Hg_2(\mu\text{-bpe})(\mu\text{-OAc})_2(\mu\text{-SCN})_2]_n$



شکل (۱-۲۳): کمپلکس  $[Hg_2(\mu\text{-1,8-bpy})(\mu\text{-OAc})_2(\text{SCN})_2]$



شکل (۱-۲۴): حالت‌های کوئوردینه شدن لیگاند 4-(4-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine(pyterpy)

## ۱-۷-۷- مس

### ۱-۷-۱- توصیف

فلز مس با عدد اتمی ۲۹، وزن اتمی ۶۳/۵۴۶ عنصر اول در گروه ۱۱ جدول تناوبی می باشد. مس فلزی قرمز رنگ با حجم اتمی نسبتا کم و چگالی زیاد و بسیار نرم و سختی آن ۰/۳ سختی الماس است [۷۱].

به صورت مکعبی انباشته متبلور می شود. رسانایی ویژه‌ی آن ۵۷ برابر آب است. به هر نسبتی با طلا و نقره آلیاژ می دهد (با قلع آلیاژ مفرغ و با روی آلیاژ برنج تولید می کند).

در هوای مرطوب سطح آن از یک لایه‌ی پوشاننده‌ی  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ،  $\text{CuCO}_3$  سبز رنگ (زنگار) همراه با مقداری  $\text{CuSO}_4$  پوشیده می شود. در هوا در دمای سرخ به  $\text{CuO}$  (سیاه رنگ) اما در دمای ۹۰۰ درجه-ی سانتیگراد به  $\text{Cu}_2\text{O}$  (قرمز رنگ) تبدیل می شود. با گوگرد و هالوژن‌ها نیز مستقیما ترکیب می شود. با اسیدهای غیر اکسیدکننده واکنش نمی دهد. در اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ در گرما حل می شود. با محلول پتاسیم سیانید و یا آمونیاک نیز واکنش می دهد.

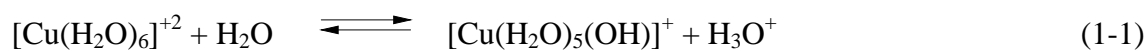
مس در طبیعت به حالت آزاد تنها به صورت رگه‌هایی درون برخی از سنگ‌ها، اما بیشتر به صورت ترکیب (عموما سبز رنگ) وجود دارد. در ایران در سرچشمه‌ی کرمان، انارک، یزد و زنجان ... یافت می‌شود.

مالاشیت:  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH})_2$ ، کوپریت:  $\text{Cu}_2\text{O}$ ، کالکوسیت:  $\text{Cu}_2\text{S}$ ، آزوریت:  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ، کالکوپریت:  $\text{CuFeS}_2$  یا پیریت مس. برای استخراج مس، ابتدا کانه را تغلیظ و سپس تسویه می‌کنند. قسمتی از سولفید آهن اکسید شده، اما سولفید مس به حال خود باقی می‌ماند.



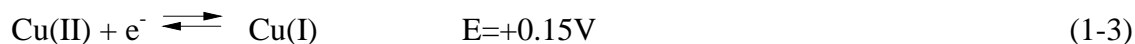
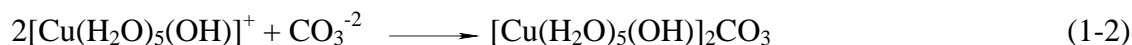
سپس محصول این عمل را تا حدود ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتیگراد با مقداری سیلیس گرما می‌دهند (در کوره‌ی روربر<sup>۱</sup>) اکسید آهن و آلومین با هم سیلیکات‌های آهن و آلومینیم زودگداز می‌دهند و خارج می‌شوند. سولفید مس ناخالص با حدود ۴۵ درصد مس حاصل می‌شود که به مات<sup>۲</sup> مس موسوم است [۷۱].

حالات اکسیداسیون مس شامل ۱+ و ۲+ و ۳+ است که متداول‌ترین آن‌ها ۱+ و ۲+ می‌باشد. پایدارترین حالت اکسایش این عنصر در محیط آبی، حالت اکسایش ۲+ می‌باشد. نمک‌های محلول  $\text{Cu}(\text{II})$  به خا-طر تشکیل کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  به رنگ آبی دیده می‌شوند. کاتیون  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  در آب خاصیت اسیدی ملایمی از خود نشان می‌دهد.



تعادل واکنش (۱-۱) را می‌توان با اضافه کردن نمک‌های بازی نظیر  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  به سمت راست هدایت کرد.

1) Reverber  
2) matte



در نتیجه Cu(II) می‌تواند یون I<sup>-</sup> را اکسید کند.

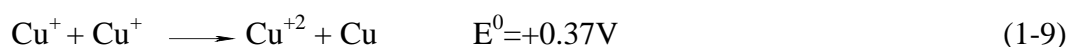
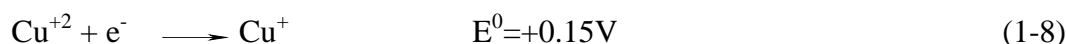
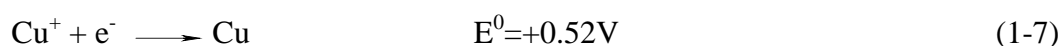


نتیجه‌ی کلی واکنش اکسایشی-کاهش‌ی که از لحاظ ترمودینامیکی مناسب است، به صورت معادله (۶-۱) خلاصه می‌شود.



با وجود این که Cu(III) با Ni(II) هم الکترون است، اما به علت خاصیت اکسندگی شدید Cu(III)، از آن تنها ترکیبات معدودی در ترکیبات زیست‌شناختی و سنتزی شناخته شده است. تاکنون از Cu(III) ترکیبات مستقلی به فرمول عمومی CuX<sub>3</sub> شناخته نشده است، بلکه از این یون، کمپلکس K<sub>3</sub>CuF<sub>6</sub> گزارش شده است [۸۴].

ترکیبات Cu(I) d<sup>10</sup> دیامغناطیس و بی‌رنگ هستند (به جز ترکیباتی که دارای آنیون رنگی بوده و یا انتقالات بار در آن‌ها در سطح انرژی پایین انجام می‌شود). ترکیبات مس(I) مانند Cu<sub>2</sub>O از لحاظ ترمودینامیکی در فاز جامد پایدار هستند، در صورتی که در محیط آبی به دلایل زیر ناپایدار هستند و در واکنش تجزیه خود به خودی شرکت کرده تا به حالت اکسایش پایداری تبدیل شوند:



از مقایسه‌ی واکنش‌های (۷-۱) تا (۹-۱) در محیط آبی نتیجه می‌شود که یون  $\text{Cu(I)}$  بهتر می‌تواند در واکنش (۹-۱) شرکت کند. پتانسیل واکنش مستقیماً به نوع لیگاند بستگی دارد [۸۴].

### ۱-۷-۲- کاربردهای مس

ترکیب‌های مس کاتالیزورهای خوبی برای واکنش‌های همگن و ناهمگن، در فاز بخار در حلال‌های آلی و در آب می‌باشند. بسیاری از این واکنش‌ها به ویژه در محیط آب، به تبدیل اکسایش-کاهش  $\text{Cu(I)}$  به  $\text{Cu(II)}$  مربوط است که گاهی اکسیژن نیز در آن دخالت دارد. افزون بر آن، ترکیب‌های مس اهمیت بیولوژیکی مهمی دارند. وجود مس برای کلیه گیاهان و حیوانات ضروری می‌باشد. مس در آنزیم‌های متنوعی، از جمله مراکز مس *cytochrome c oxidase* و آنزیم حاوی  $\text{Cu-Zn}$  به نام *superoxide dismutase* وجود دارد و فلز اصلی در رنگدانه‌ی حامل اکسیژن *hemocyanin* است. مس در جریان خون عمدتاً روی پروتئین پلاسمایی به نام *ceruloplasmin* حرکت می‌کند. اگر چه مس اول در روده جذب می‌شود، این عنصر با آلبومین به سوی کبد منتقل می‌شود.

مس کاربردهای زیادی دارد از جمله: در سیم‌ها و لوله‌های مسی، موتورهای الکترومغناطیسی، هدایت کننده‌ی موج برای تشعشع مایکروویو، به عنوان سم و تصفیه کننده آب و.... به کار می‌رود.  $\text{CuO}$  در تهیه‌ی شیشه‌ی بی‌رنگ، تهیه‌ی لعاب و در نیمه‌رساناها مصرف دارد،  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  به عنوان ضد انگل در کشاورزی و در تهیه‌ی رنگ‌های معدنی کاربرد دارد [۷۱].

### ۱-۷-۳- ساختار و خواص پلیمرهای کوئوردیناسیون مس (I)

در زمینه‌ی ترکیباتی که بر اساس برهم کنش‌های کووالانس-کوئوردیناسیون بنا نهاده شده است، کارهای ولز و همکارانش جالب توجه است. او توپولوژی‌های ساختاری را در ساختارهای مجزا و نامحدود یک، دو و سه بعدی طبقه‌بندی کرد.



در سال‌های اخیر در طراحی و سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی سوپرامولکولی، با پرداختن به ساختار و کاربردهای آن‌ها در لومینسانس، هدایت، مغناطیس، تبادل یون، جذب گاز، کاتالیزگری و بیولوژی توجه زیادی شده است. ترکیبات مس(I) خواص فلورسانس نسبتاً خوبی از خود نشان می‌دهند [۸۵].

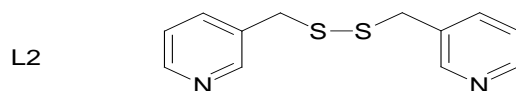
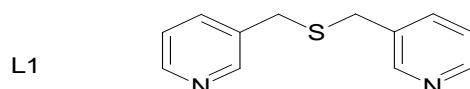
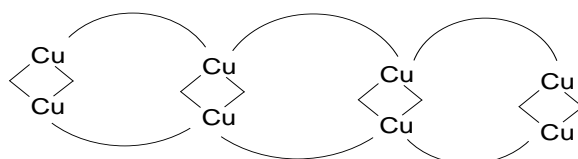
کاربردهای متنوع مثل مغناطیس، کاتالیزگری، هدایت الکتریکی و نوری و غیره سبب توجه زیاد به ترکیبات مس شده است.

مس برای تشکیل برخی شبکه‌های جدید بسیار مناسب است، زیرا تمایل خوبی برای کوئوردینه شدن با لیگاندهای آلی نیتروژن دار دو دندانه‌ی غیر اشباع که نتیجه‌ی پیوند نرم-نرم است، دارد. به‌عنوان مثال تشکیل کمپلکس بین هالیدهای مس(I) و لیگاندهای دودندانه N-دهنده که گونه‌های تک، دو و سه هسته‌ای را بوجود می‌آورد. این پدیده نشان دهنده‌ی نقش لیگاندهای دودندانه‌ی پلساز است که کوئوردیناسیون بیشتر از یک را به مرکز فلزی تحمیل می‌کنند. لیگاندهای دو دندانه با دهنده‌ی نیتروژن، با وجود جفت الکترون‌های تنه‌ایشان، بهترین گروه و طبقه هستند [۸۶].

### ۱-۷-۳-۱- کمپلکس‌های مس(I) با بازشیف و هالیدها و شبه هالیدها

هالیدهای مس به طور موفقیت آمیزی برای سنتز آرایش‌های پلیمرهای کوئوردیناسیونی بدون بار به کار می‌روند. اغلب از لیگاندهای انعطاف‌ناپذیر خطی با آرایش قطری با دهنده‌های نیتروژن‌دار آروماتیک، برای تولید ساختارهای با تنوع قابل ملاحظه استفاده می‌شود. اگرچه تقارن و خطی بودن، عوامل محدود کننده‌ی این لیگاندها است ولی با استفاده از تیواتر و دی سولفید دارای متیلن، انعطاف-پذیری کنفورماسیونی این لیگاندها را افزایش می‌دهند. در اصل این لیگاندهای انعطاف‌پذیر می‌توانند با

کنفورماسیون‌های مختلف سازگار شوند که ممکن است در تشکیل پلیمرهایی با استوکیومتری‌ها یا ساختار مختلف کمک کنند (شکل ۱-۲۵) [۸۷].



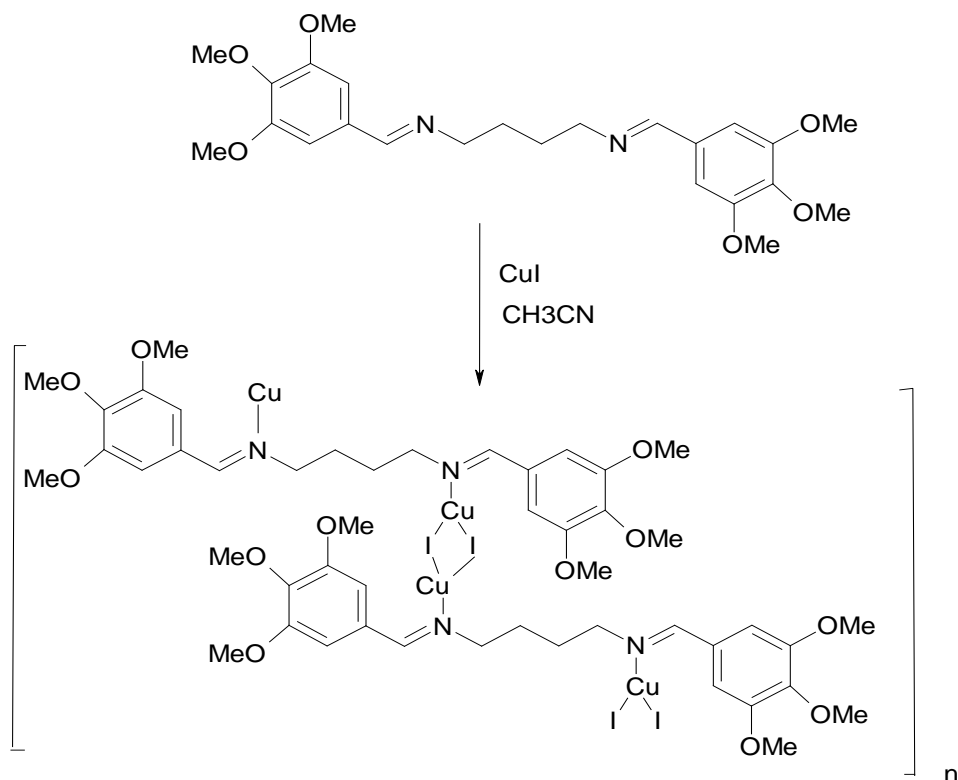
شکل (۱-۲۵): پلیمر کوئوردیناسیونی  $Cu_2I_2(L)$  و  $Cu_2I_2(L)_2$

در سال‌های اخیر کمپلکس‌های مس (I) با هالیدها و شبه هالیدهای<sup>۱</sup> پلساز، توجه زیادی را در شیمی کوئوردیناسیون به سوی خود جذب کرده است. پرداختن به آنها نه تنها به دلیل تازه و بدیع بودن ساختارشان بلکه به دلیل کاربرد آنها در کاتالیست‌ها و خواص فوتوفیزیکی آنها است [۸۸].

ترکیبات آزومتین با داشتن گروه‌های ایمین ( $-C=N-$ ), به عنوان لیگاند دودندانه‌ی کی‌لیت شونده در کمپلکس‌های مس (I) به کار می‌روند.

ساختار کمپلکس‌های مس (I) تشکیل شده از واکنش  $CuX$  و لیگاند بازشیف، بستگی به طبیعت و نوع حلال، لیگاند بازشیف و X (هالید و شبه هالید) دارد (شکل ۱-۲۶) [۸۸].

1)Pseudohalid

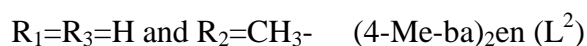
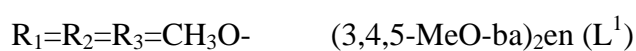
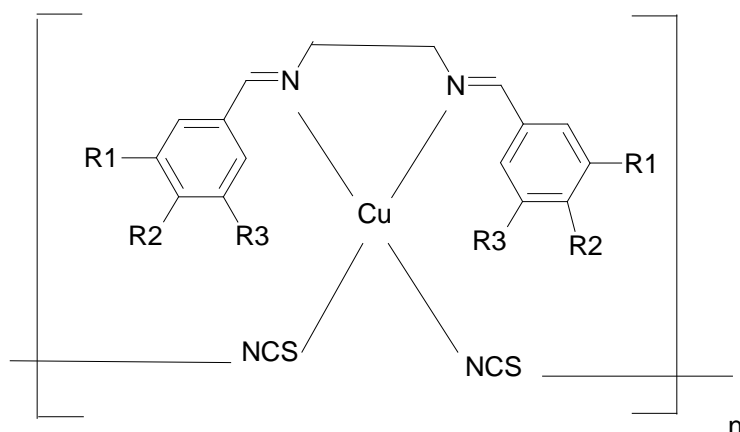


شکل (۱-۲۶): ساختارهای شیمیایی لیگاند بازشیف و کمپلکس یک بعدی مس (I) حاصل از آن

### ۱-۷-۳-۲- کمپلکس‌های مس (I) با لیگاند بازشیف و تیوسیانات

آنیون تیوسیانات پلساز است و می‌تواند برای تهیه پلیمرهای کوئوردیناسیونی متنوع کایرال و آکایرال شامل CuSCN و کمپلکس‌های هتروفلز M-Cu(I) به عنوان واحدهای سازنده پلیمر به کار رود [۶۷].

به عنوان مثال در یک تحقیق دو پلیمر کوئوردیناسیونی با فرمول  $[Cu(L_1)(SCN)]_n$  و  $[Cu(L_2)(SCN)]_n$  گزارش شده‌اند.  $L^1$  و  $L^2$  باز شیف و کی‌لیت شونده هستند. آنیون تیوسیانات پلساز است و یون مس توسط دو اتم نیتروژن از بازشیف، یک اتم نیتروژن از تیوسیانات و یک اتم گوگرد از تیوسیانات دیگر، عدد کوئوردیناسیون ۴ را اختیار کرده است (شکل ۱-۲۴) [۶۷].



شکل (۱-۲۷): پلیمرهای کوئوردیناسیونی مس(I) تیوسیانات با  $L^1$  و  $L^2$

### ۱-۷-۳- کمپلکس‌های پلیمری مس(I) با لیگاندهای هالید و فسفین

کمپلکس‌های چند هسته‌ای مس(I) شامل لیگاندهای هالید و فسفین ساختارهای جالب و خواص فوتولومینسانس غنی دارند. در نمونه ای از این کمپلکس‌های مس(I)، مراکز مس در یک آرایش چهاروجهی با وجوه چهاروجهی با هالیدها می باشند [۸۹].

عموما کمپلکس‌های چند هسته‌ای مس(I) با لیگاندهای هالید و فسفین، حالت‌های برانگیخته‌ی نشری متعدد و چندگانه دارند که مربوط به انتقال بار فلز به لیگاند (MLCT) یا انتقال بار لیگاند به فلز (LMCT) یا مخلوطی از هر دو است [۸۹].

ساختارهای چندهسته ای کمپلکس های مس(I)، توسط واکنش  $CuX$  و فسفین یا بازهای آلی نیتروژن دار حجیم تشکیل می شوند. همه این کمپلکس ها شامل پل های X هستند و ساختارشان وابسته به لیگاندهای دهنده نیتروژن یا فسفین است [۸۹].

### ۱-۷-۳-۴- پلیمرهای کوئوردیناسیونی سیانید مس(I)

سیانید مس(I) امیدهایی را در گردهمایی شبکه زئولیت نشان می دهد و به عنوان یک پیش ساخت در سنتز سوپرهادی های  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  به کار می رود.

ساختار و خواص یک تعداد از پلیمرهای مس(I) شامل بازهای نیتروژن به طور دقیق گزارش شده است. به عنوان مثال  $[CuCN(py)_2]$  و  $[(CuCN)_2(2-mpy)_2]$ ، پلیمرهای تک رشته ای هستند با اتم های مس پشت سر هم متصل شده با پل های خطی سیانید، که کمپلکس،  $3$  یا  $4$  کوئوردینه بوده که در آنها برهم کنش های سوپرامولکولی از طریق پیوند هیدروژنی است. گروه سیانید یک لیگاند پلساز موثری است که می تواند دو مرکز مس را به هم متصل کند. گروه سیانید یک لیگاند پلساز معمول برای ایجاد ساختارهای پلیمری حالت جامد است و به نظر می رسد یک مورد مفید برای بلورشناسی برای دست یافتن به مواد سوپرامولکولی با خواص فیزیکی و شیمیایی با ارزش است [۸۵].

فصل دوم:

بخش تجربی

در این فصل روش سنتز لیگاند دودندانه‌ای  $(Me_2N-ba)_2bn$  و هر یک از کمپلکس‌های مس (I) و جیوه (II) با این لیگاند بازشیف دودندانه‌ای توضیح داده شده و همچنین اطلاعات طیف‌سنجی هر یک به اختصار ارائه شده است.

مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت تجاری Merck خریداری شده‌اند. طیف‌های ارتعاشی در ناحیه‌ی  $400$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  با دستگاه FT-IR Perkin Elmer با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr)، طیف‌های  $^{13}C$  &  $^1H$ -NMR با استفاده از دستگاه BRUKER DRX -500 AVANCE برای لیگاندهای باز شیف و برای کمپلکس‌های جیوه و مس گرفته شده است. آنالیز عنصری با دستگاه CHN-O Rapid انجام گرفت.

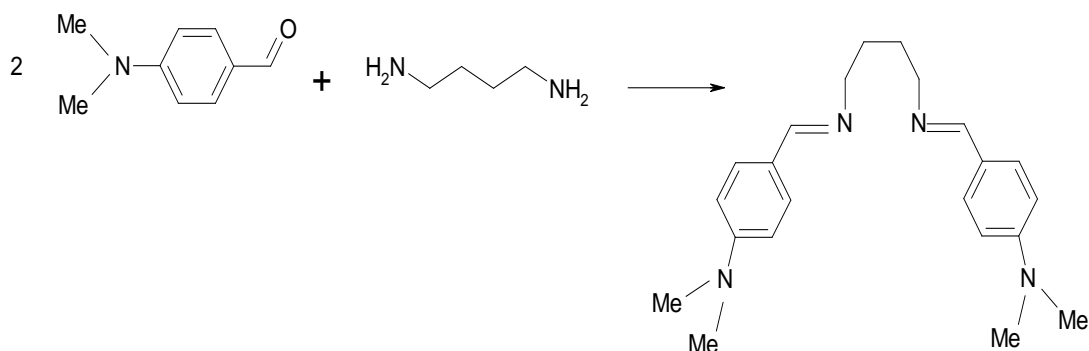
ساختارهای بلوری لیگاند و کمپلکس‌ها با دستگاه‌های پراش پرتو از تک بلور مختلف با تابش Cu K $\alpha$  تک‌فام به‌دست آمده است.

## ۲-۱- سنتز لیگاند دودندانه‌ای $(Me_2N-ba)_2bn$

نام آیوپاک<sup>۱</sup> این لیگاند که به اختصار  $(Me_2N-ba)_2bn$  نمایش داده می‌شود عبارت است از N'و N - بیس (۳و۴- دی متیل آمینوبنزیلیدن) بوتان - ۱و۴ دی‌آمین.

این لیگاند مطابق مرجع [۸۸] تهیه شد، مقدار ۳ گرم (۰/۰۲ مول) از ۴- دی‌متیل‌آمینوبنزالدئید در ۵۰ میلی‌لیتر متانول حل شده و برای مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $50^\circ C$  هم زده شد. سپس محلولی از ۴و۱- دی‌آمینوبوتان (۰/۸۸ گرم ، ۰/۰۱ مول) حل شده در ۱۰ میلی‌لیتر متانول آرام آرام در حین هم زدن به محلول فوق اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای  $50^\circ C$  رفلکس شده، سپس مخلوط حاصل تا دمای محیط سرد شد. رسوبات کرم‌رنگ حاصل صاف شده، در دمای اتاق خشک گردید. برای تبلور مجدد محلول زیر صافی کنار گذاشته شد.

1)IUPAC



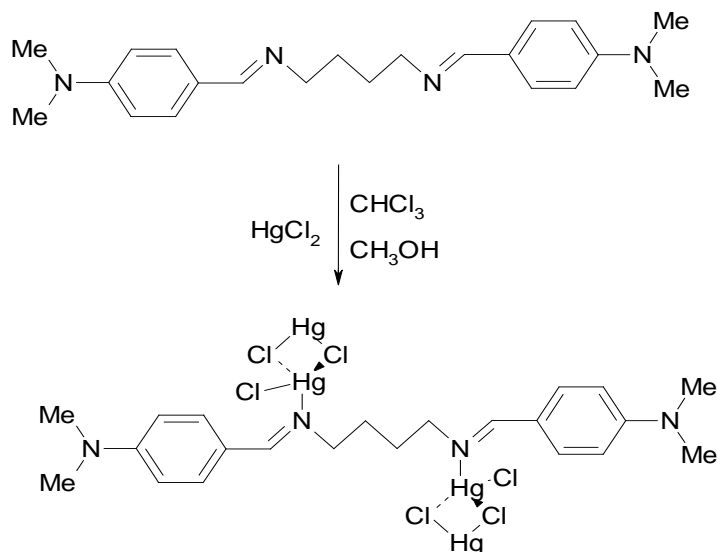
شکل (۱-۲): روش تهیهی لیگاند دودندانه‌ای  $(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$

Yield: 88%. *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4$ : C, 75.39; H, 8.63; N, 15.98%. Found: C, 75.52; H, 8.75; N, 15.94%. IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2831-2923 (CH aliphatic and aromatic), 1637 (s, C=N).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 1.62 (b, 2H), 2.92 (s, 6H), 3.50 (b, 2H), 6.69 (d, 2H), 7.52 (d, 2H), 8.12 (s, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 28.61, 39.64, 60.26, 111.43, 124.25, 128.91, 151.69, 159.75.

## ۲-۲- سنتز کمپلکس $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}-(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]_n$ (۱)

۰/۰۲۸ میلی گرم (۰/۱ میلی مول) از  $\text{HgCl}_2$  در ۱۵ میلی لیتر متانول حل شده (با حرارت و هم زدن) سپس ۰/۰۷۱ گرم (۰/۲ میلی مول) لیگاند  $(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$  حل شده در ۱۵ میلی لیتر کلروفرم ( $\text{CHCl}_3$ ) به محلول فوق آرام آرام اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۰/۵ ساعت در دمای  $50^\circ\text{C}$  هم زده شد. پس از هم زدن رسوب صاف شد. خصوصیات و اطلاعات طیفی کمپلکس سنتز شده در زیر آورده شده است.



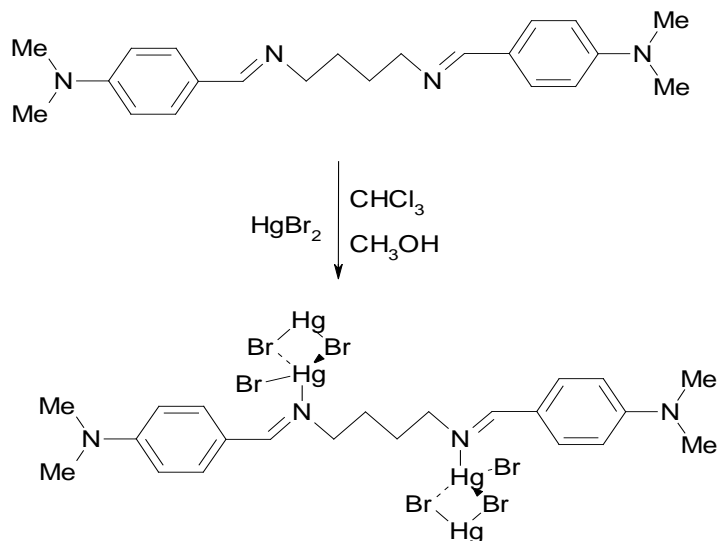


شکل (۲-۲): روش تهیهی کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]_n$

$[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]_n$  (**1**). Yield: 73%. Anal. Calc. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_4$ ; . C, 29.57; H, 3.38; N, 6.27%. Found: C, 29.63; H, 3.45; N, 6.36%. IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2857-2985 (CH aliphatic and aromatic), 1581 (s, C=N).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 1.63 (b, 2H), 2.95 (s, 6H), 3.54 (b, 2H), 6.70 (d, 2H), 7.57 (d, 2H), 8.22 (s, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 28.24, 39.70, 59.56, 111.45, 122.50, 129.55, 152.19, 161.44.

### ۲-۳- سنتز کمپلکس $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$ (۲)

۰/۳۶ گرم (۱ میلی مول) از  $\text{HgBr}_2$  در ۱۰ میلی لیتر متانول حل شده و در حین هم زدن آرام، قطره قطره محلولی از ۰/۳۵ گرم (۱ میلی مول) لیگاند  $(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$  حل شده در ۱۰ میلی لیتر کلروفرم به آن اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۰/۵ ساعت هم زده شد. سپس مخلوط صاف گردید. رسوب زرد پررنگ در دمای معمولی قرار داده شد تا خشک شود. خصوصیات و اطلاعات طیفی کمپلکس سنتز شده در زیر آورده شده است.

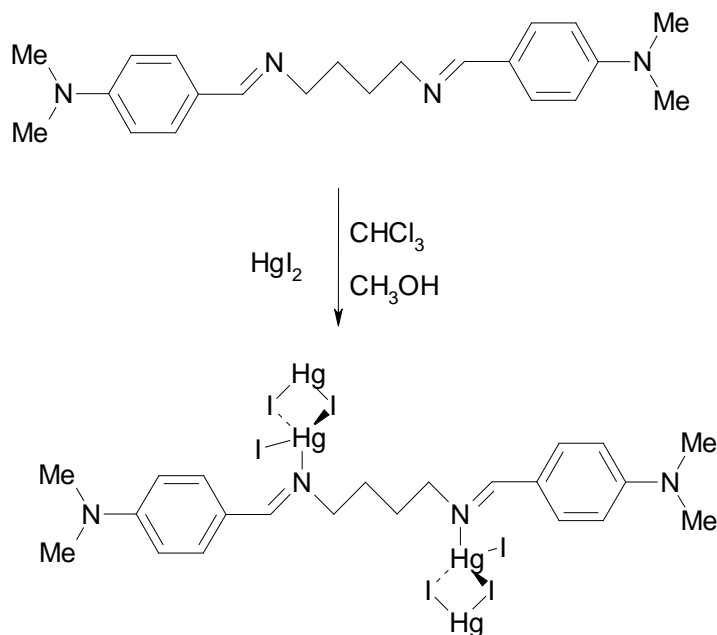


شکل (۲-۳): روش تهیه‌ی کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$

$[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$  (**2**) Yield: 77%. *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Hg}_2\text{Br}_4$ ; C, 24.67; H, 2.82; N, 5.23%. *Found:* C, 24.66; H, 2.86; N, 5.28%. IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2854-2983 (CH aliphatic and aromatic), 1582 (s, C=N).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ (ppm)): 1.62 (b, 2H), 2.95 (s, 6H), 3.52 (b, 2H), 6.70 (d, 2H), 7.55 (d, 2H), 8.19 (s, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ (ppm)): 28.40, 39.70, 59.94, 111.44, 123.22, 129.34, 151.96, 160.84.

#### ۲-۴ - سنتز کمپلکس $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-I})_2\text{I}_2]_n$ (۳)

۰/۴۵ گرم (۱ میلی مول) از  $\text{HgI}_2$  در ۱۰ میلی لیتر متانول حل شده و در حین هم زدن آرام، قطره قطره محلولی از ۰/۳۵ گرم (۱ میلی مول) لیگاند  $(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$  حل شده در ۱۰ میلی لیتر کلروفرم به آن اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۰/۵ ساعت هم زده شد. سپس مخلوط حاصل صاف شد. رسوب زرد کم رنگ در دمای معمولی قرار داده شد تا خشک شود. خصوصیات و اطلاعات طیفی کمپلکس سنتز شده در زیر آورده شده است.

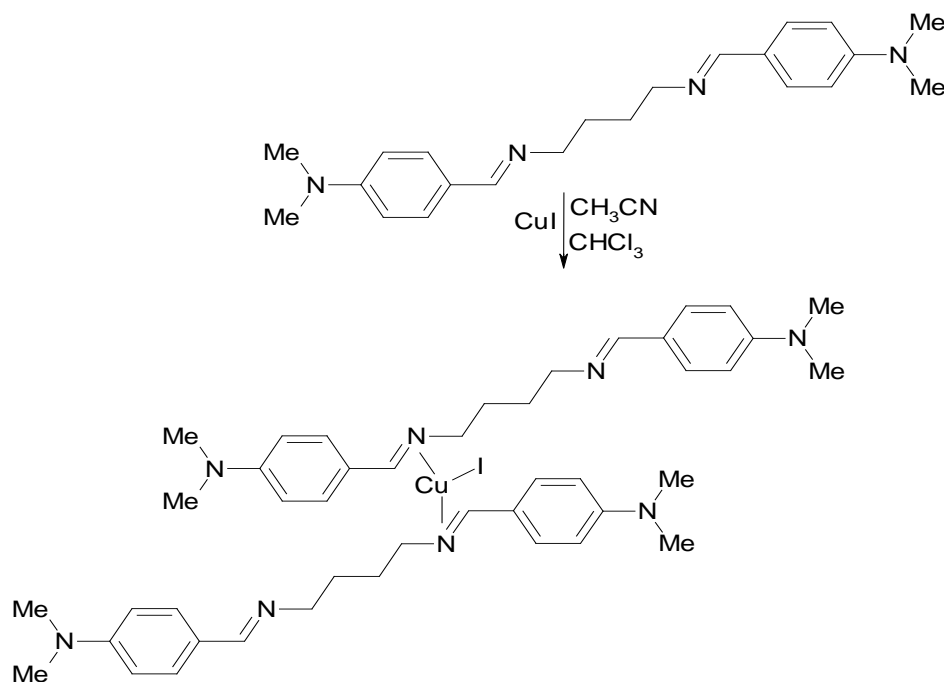


شکل (۲-۴): روش تهیهی کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-I})_2\text{I}_2]_n$

$[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-I})_2\text{I}_2]_n$  (**3**) Yield: 77%. *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Hg}_2\text{I}_4$ ; C, 20.98; H, 2.40; N, 4.45%. *Found:* C, 20.96; H, 2.37; N, 4.48%. IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2854-2983 (CH aliphatic and aromatic), 1594 (s, C=N).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ (ppm)): 1.62 (b, 2H), 2.94 (s, 6H), 3.51 (b, 2H), 6.69 (d, 2H), 7.53 (d, 2H), 8.16 (s, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ (ppm)): 28.46, 39.70, 60.10, 111.39, 123.56, 129.18, 151.78, 160.42.

## ۲-۵- سنتز کمپلکس $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{I}]_n$ (۴)

۰/۱۹ گرم (۱ میلی مول) از CuI در ۱۰ میلی لیتر استونیتریل حل شد و آرام آرام و بدون هم زدن محلولی از ۰/۳۵ گرم (۱ میلی مول)  $(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$  حل شده در ۵ میلی لیتر استونیتریل و ۵ میلی لیتر کلروفرم به محلول CuI اضافه گردید. بلورهای ریز به حالت رسوب تشکیل شد. رسوب صاف شده، در دمای اتاق قرار داده شد تا خشک شود. خصوصیات و اطلاعات طیفی کمپلکس سنتز شده در زیر آورده شده است.



شکل (۲-۵): روش تهیه کمپلکس  $[Cu((\mu_{N,N'}-Me_2N-ba)_2bn)I]_n$

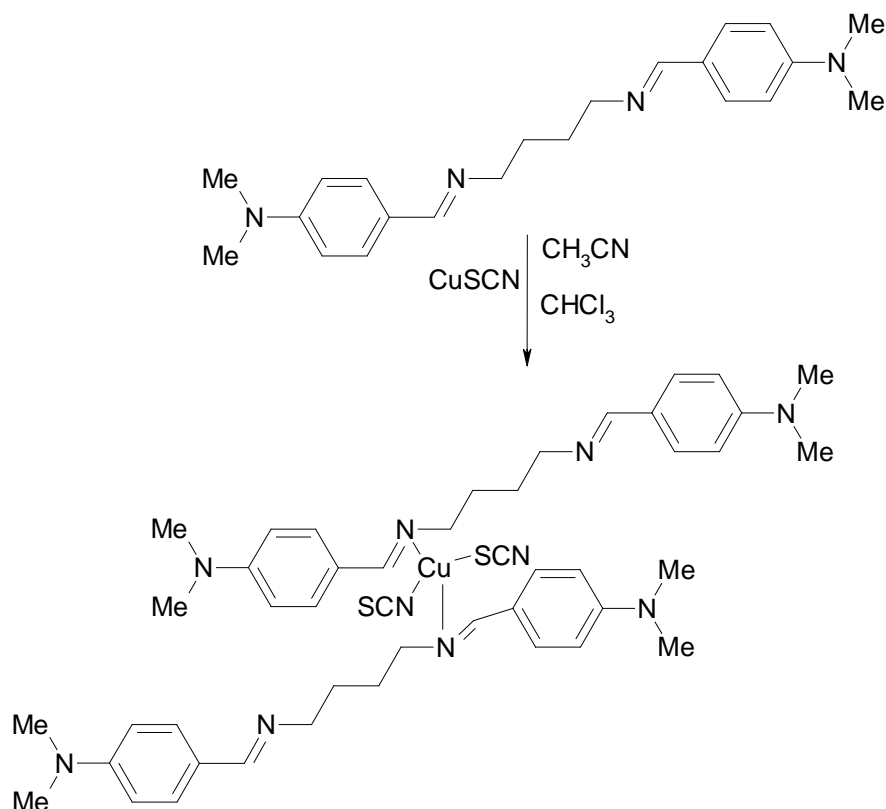
$\{Cu((\mu_{N,N'}-Me_2N-ba)_2bn)I\}_n$  (4) Yield: 68%. Analysis:  $C_{22}H_{30}CuIN_4$  (540.92 g/mol): Calcd. (%); C, 48.85; H, 5.59; N, 10.36. Found (%); C, 48.96; H, 5.55; N, 10.23. 2840 (-HC=N-), 2862-3015 (C-H aliphatic and aromatic), 1596 (s, C=N), 1474-1568 (C=C aromatic).  $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ (ppm.)): 1.70 (b, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.94 (s, 12H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N), 3.61 (b, 4H, 2 N-CH<sub>2</sub>-), 6.67 (d, 4H, Ph-H), 7.69 (d, 2H, Ph-H), 8.28 (s, 2H, 2 -CH=N-).  $^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ (ppm.)): 28.56 and 60.47 (methylene carbons of butane-1,4-diamine), 39.68 (methyl carbons), 111.36, 125.31, 129.23 and 151.76 (aromatic carbons), 162.46 (azomethine carbon).

## ۲-۶- سنتز کمپلکس $(\Delta)[Cu((\mu_{N,N'}-Me_2N-ba)_2bn)SCN]_n$

۱۲/۰ گرم (۱ میلی مول) از CuSCN در ۱۰ میلی لیتر استونیتریل ریخته شد که خوب حل نشد. افزودن کمی (۵ میلی لیتر)  $NH_4SCN$  به مخلوط فوق سبب حل شدن بهتر گردید (به دلیل تبدیل از حالت پلیمر به حالت مونومر این پدیده رخ می دهد). مخلوط فوق با حرارت معمولی (حدود ۵۰ درجه

سانتیگراد) به مدت ۰/۵ ساعت هم زده شد. تغییر رنگ از زرد به قرمز و در پایان سبز مشاهده گردید، که نشانه‌ی اکسید شدن مس (I) و تبدیل آن به مس (II) است.

واکنش فوق را دوباره تکرار می‌کنیم، ولی این بار لیگاند را به صورت جامد اضافه می‌نماییم. بعد از ۰/۵ الی ۱ ساعت هم‌زدن، رسوب زرد مایل به سبز صاف گردید. محلول زیر صافی پس از ۲۰ ساعت سبز - شد. خصوصیات و اطلاعات طیفی کمپلکس سنتز شده در زیر آورده شده است.



شکل (۲-۶): روش سنتز کمپلکس دو بعدی  $[Cu((\mu_{N,N'}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})SCN]_n$



فصل سوم:

بحث و نتیجه گیری

### ۳-۱- ویژگی سنتزی کمپلکس‌های جیوه (II)

روش‌های مختلفی برای سنتز کمپلکس‌های جیوه (II) وجود دارد که عبارت‌اند از: نفوذ حلال، کریستال‌گیری به روش شاخه‌جانبی<sup>۱</sup>، تبخیر آهسته و سنتز حلال‌گرمایی که در این تحقیق از روش تبخیر آهسته استفاده شده است. دلیل استفاده از این روش، سادگی آن و تشکیل بلورهای بهتر است. مطابق این روش ابتدا لیگاند در حلال مناسب حل گردید. انتخاب حلال بستگی به لیگاند، سرعت هم‌زدن و شرایط دمایی دارد. سپس  $HgX_2$  حل شده در حلال به آرامی به محلول فوق‌افزوده شد. برای تشکیل بلور، بایستی محلول داخل بشر را در جایی ثابت، بدون لرزش و تغییر دمایی قرار داده شود. تکان خوردن نمونه در حین تبخیر حلال، سبب می‌شود بلورهایی با کیفیت پایین تشکیل شود. بلورهای تشکیل شده در برابر تغییرات دمایی بسیار پایدار هستند.

### ۳-۲- تهیه و شناسایی لیگاند دو دندانه‌ای $(Me_2N-ba)_2bn$

این لیگاند دو دندانه از واکنش تراکمی ۴-(دی‌متیل‌آمینو) - بنزالدهید با ۱و۴- دی‌آمینوبوتان به نسبت ۲:۱ در حلال متانول تهیه شده است که به صورت  $(Me_2N-ba)_2bn$  نمایش داده می‌شود.

شکل (۳-۱) طیف IR این لیگاند را نشان می‌دهد. در این طیف نواری در فرکانس  $1607cm^{-1}$  مشاهده می‌شود که به ارتعاشات کششی  $C=N$  ایمنی مربوط است.

نتایج آنالیز عنصری و تئوری این ترکیب در جدول (۳-۱) آورده شده است. وجود توافق خوب بین نتایج آنالیز عنصری تئوری و تجربی این ترکیب بیانگر تهیه موفقیت‌آمیز آن به صورت خالص می‌باشد.

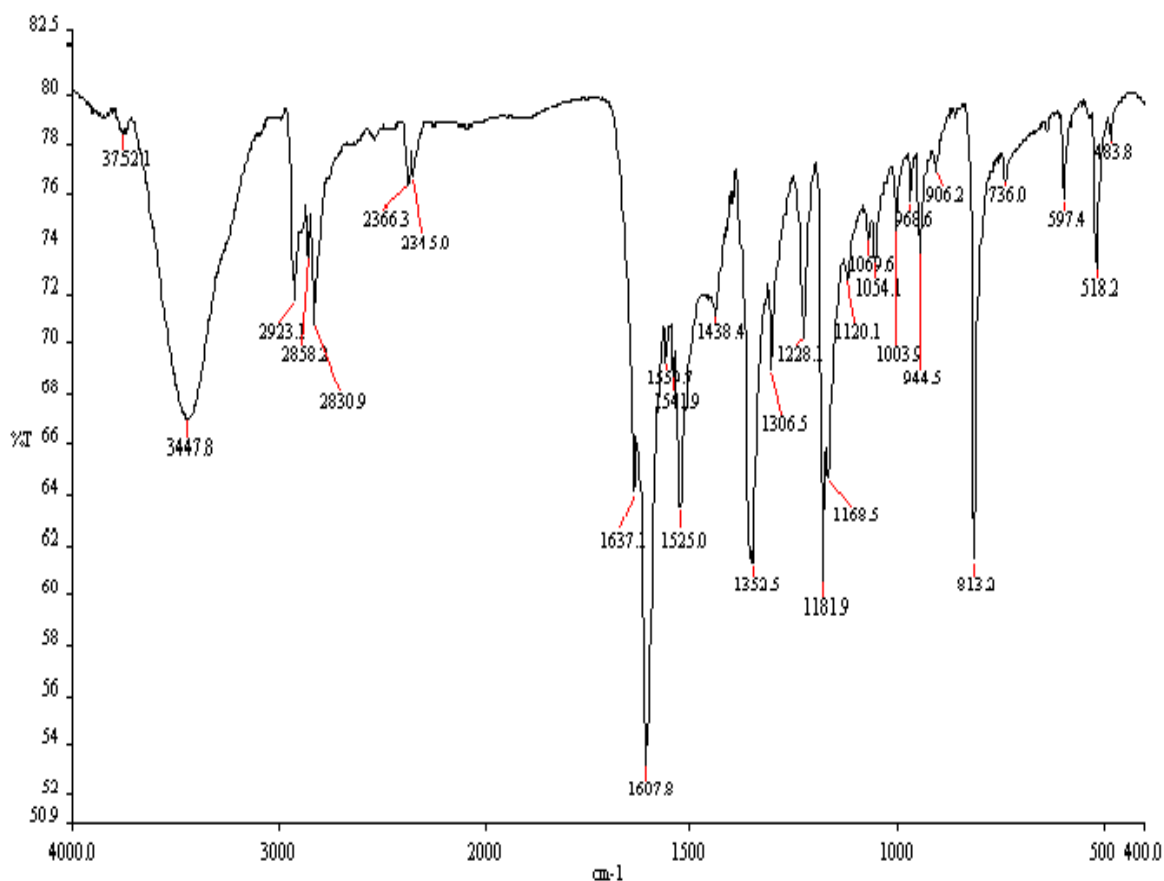
1)Branched Tube Method



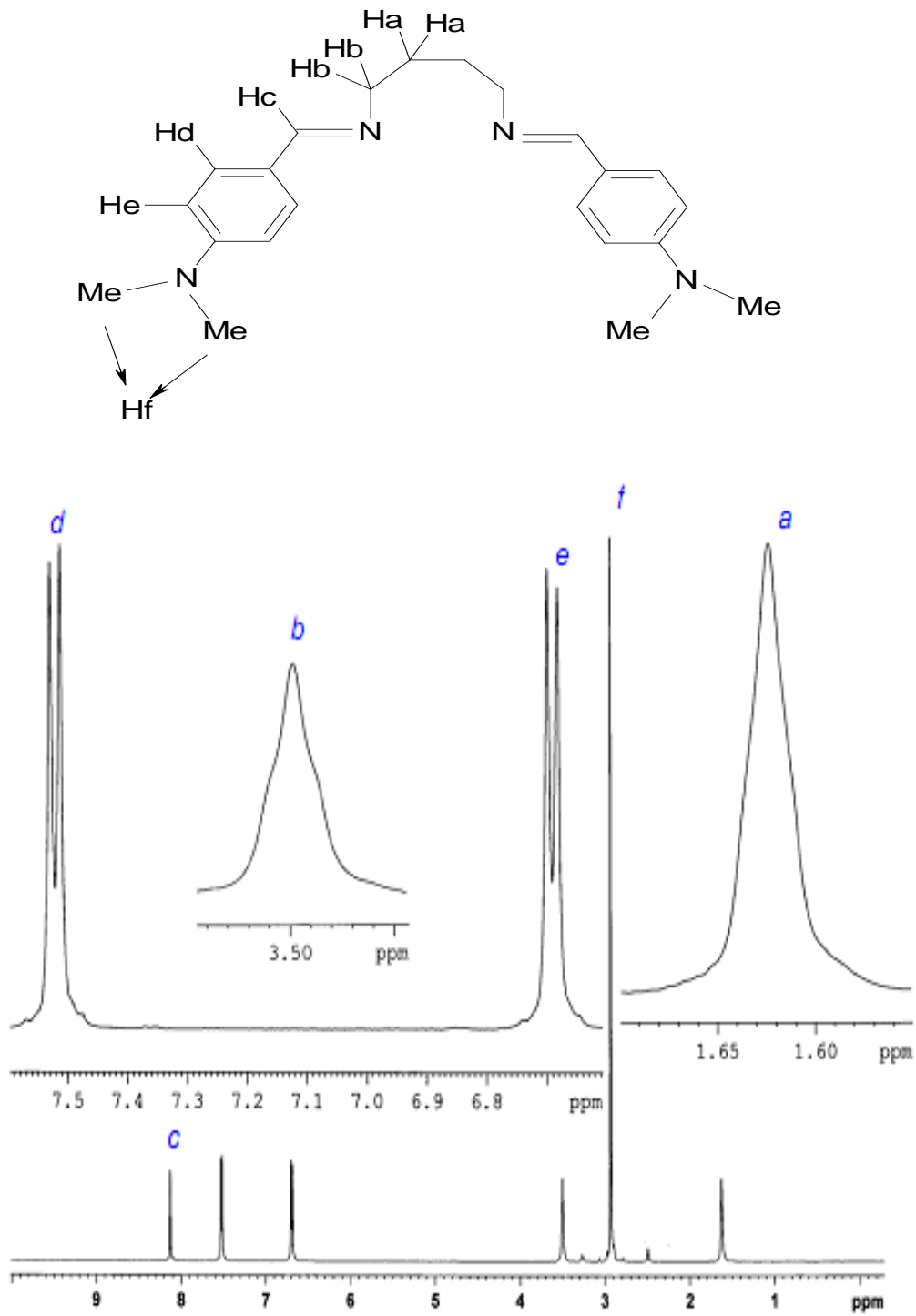
طیف‌های  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  این ترکیب در (شکل ۳-۲) و (شکل ۳-۳) نیز تشکیل لیگاند را تایید می‌کند. تخصیص هر کدام از علامت‌های طیفی به پروتون‌های مربوطه در بالای طیف آورده شده است.

جدول (۳-۱): آنالیز عنصری لیگاند دودندانه‌ای  $(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$

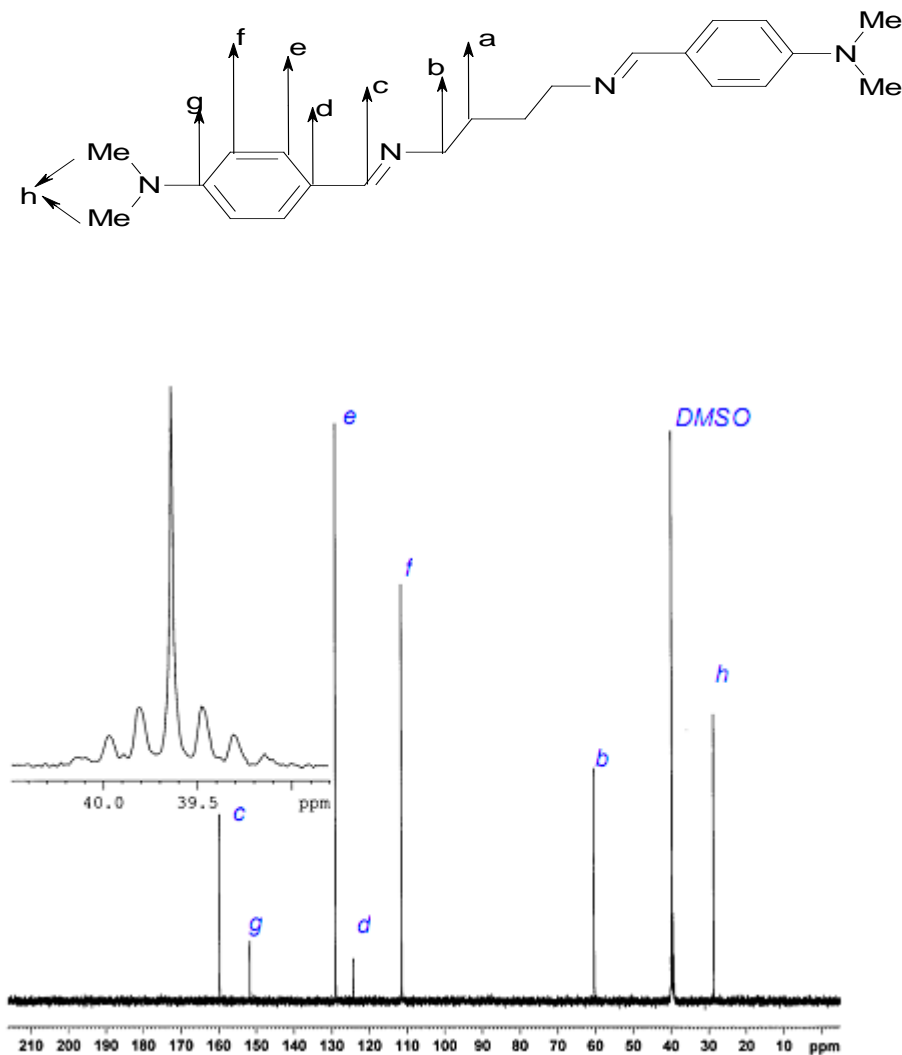
نام ترکیب	C% (تئوری)	H% (تئوری)	N% (تئوری)
$(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$	۷۵/۳۹ (۷۵/۵۲)	۸/۶۳ (۸/۷۵)	۱۵/۹۸ (۱۵/۹۴)



شکل (۳-۱): طیف ارتعاشی (IR) لیگاند  $(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$



شکل (۲-۳): طیف  $^1\text{H-NMR}$  لیگاند  $(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$



شکل (۳-۳): طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  لیگاند  $(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$

### ۳-۳- تهیه و شناسایی کمپلکس $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}-(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]_n$ (۱)

از واکنش بین لیگاند دو دندانه‌ای  $(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$  و  $\text{HgCl}_2$  در مخلوط حلال‌های کلروفرم و متانول،

کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}-(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]_n$  تهیه شد.

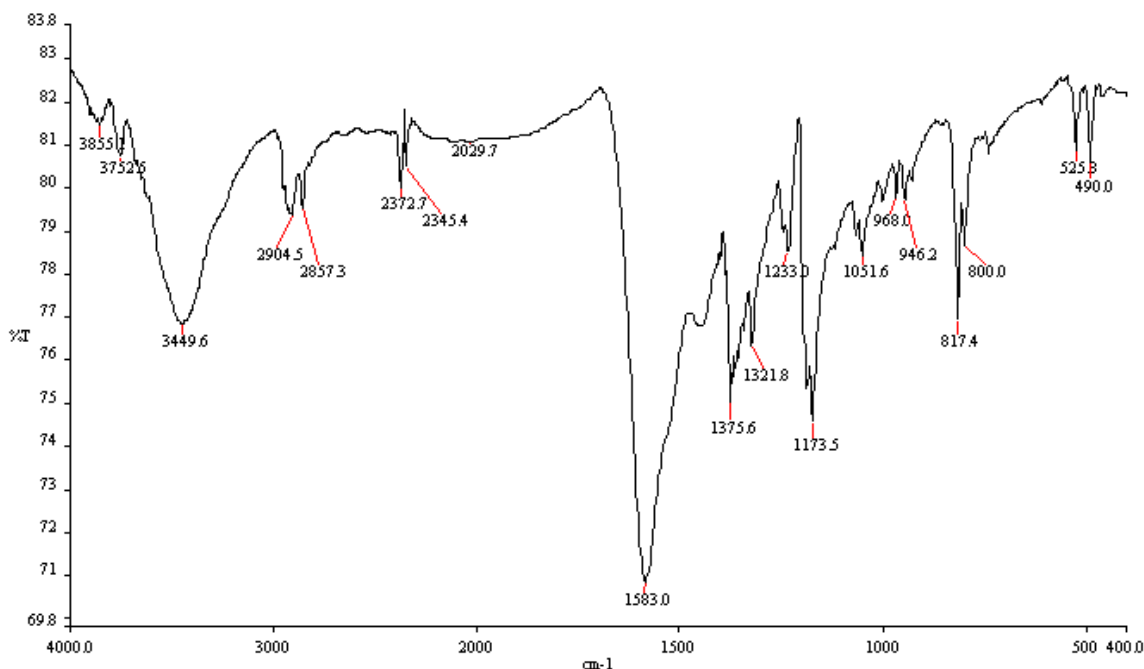
در جدول (۲-۳) نتایج آنالیز عنصری کمپلکس فوق ارائه شده است. تطابق خوبی بین مقدار تئوری و

تجربی دیده می‌شود که بیان‌گر تهیه‌ی موفقیت‌آمیز آن به صورت خالص است.

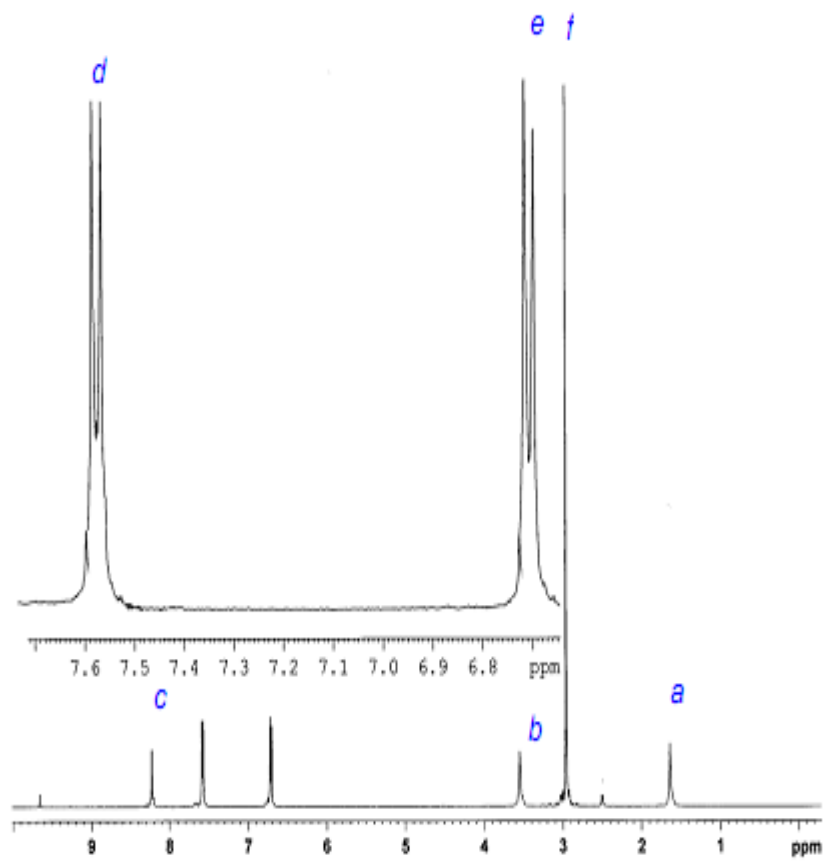
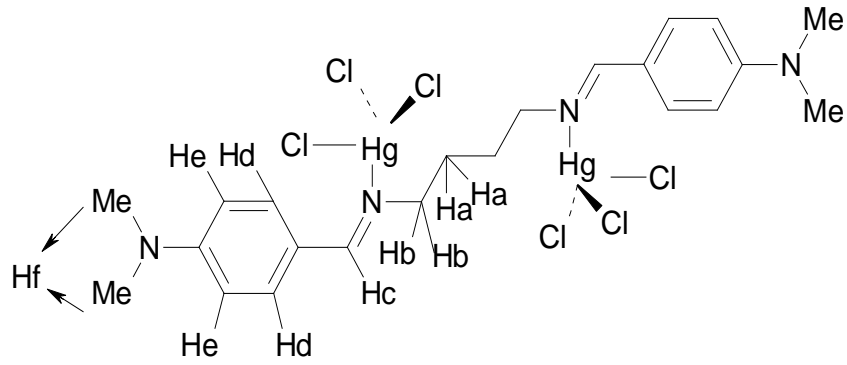
در شکل (۳-۴) طیف IR این ترکیب نشان داده شده است. پیکی در فرکانس  $1583\text{ cm}^{-1}$  در این طیف مشاهده می‌شود که به ارتعاشات کششی C=N ایمنی مربوط می‌شود.

نتایج حاصل از طیف ارتعاشی برای فرکانس کششی گروه عاملی ایمنی کمپلکس (۱) در جدول (۳-۳) آورده شده است. این پیک نسبت به لیگاند آزاد در عدد موجی پایین‌تری ظاهر می‌شود که خود دلیلی بر کوئوردینه شدن این لیگاند به مرکز فلزی است.

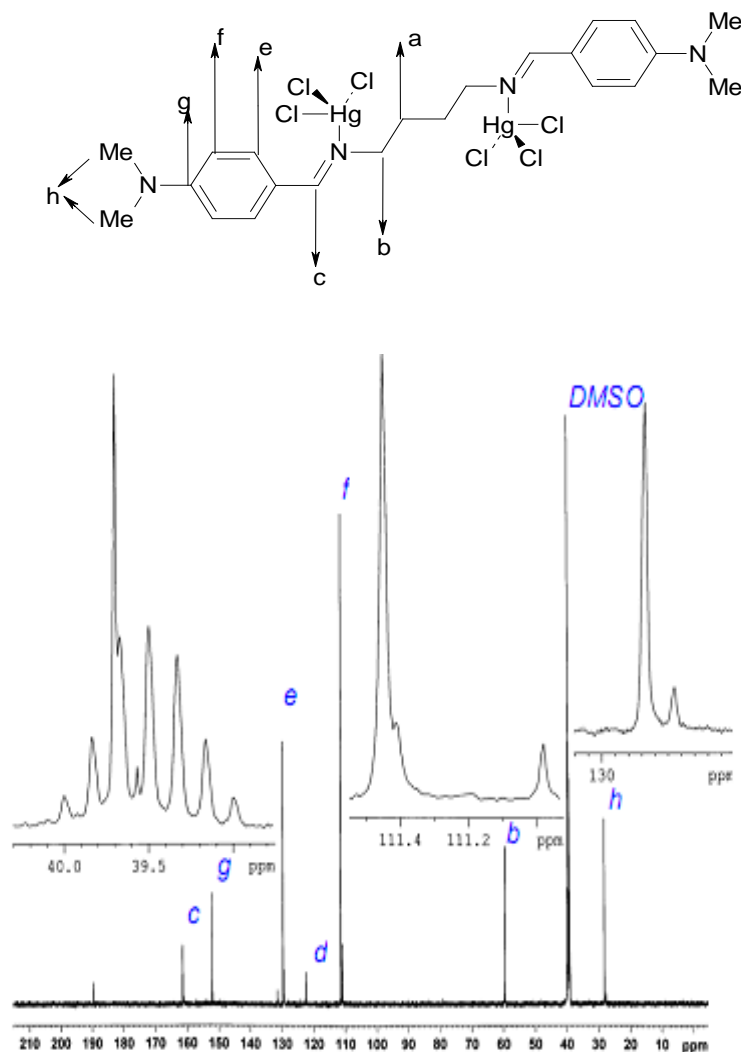
همچنین طیف‌های  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  این کمپلکس در شکل‌های (۳-۵) و (۳-۶) دلیل دیگری برای تشکیل این کمپلکس است. تخصیص هر کدام از علامت‌های طیفی به پروتون‌ها و کربن‌های مربوطه در بالای طیف آورده شده است. از ویژگی‌های بسیار خوب طیف پروتون کمپلکس، ظاهر شدن پیک مربوط به هیدروژن ایمنی در میدان‌های ضعیف‌تر نسبت به لیگاند آزاد می‌باشد که خود دلیلی دیگر بر کوئوردینه شدن این لیگاند به مرکز فلزی است.



شکل (۳-۴): طیف ارتعاشی کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]_n$



شکل (۳-۵): طیف <sup>1</sup>H-NMR کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]_n$



شکل (۳-۶): طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]_n$

### ۳-۴- تهیه و شناسایی کمپلکس $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$ (۲)

کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$  از واکنش بین لیگاند دودندانه ای  $(\text{Me}_2\text{N-}$

$\text{ba})_2\text{bn}$  و  $\text{HgBr}_2$  در مخلوط حلال‌های کلروفرم و متانول، تهیه شد.

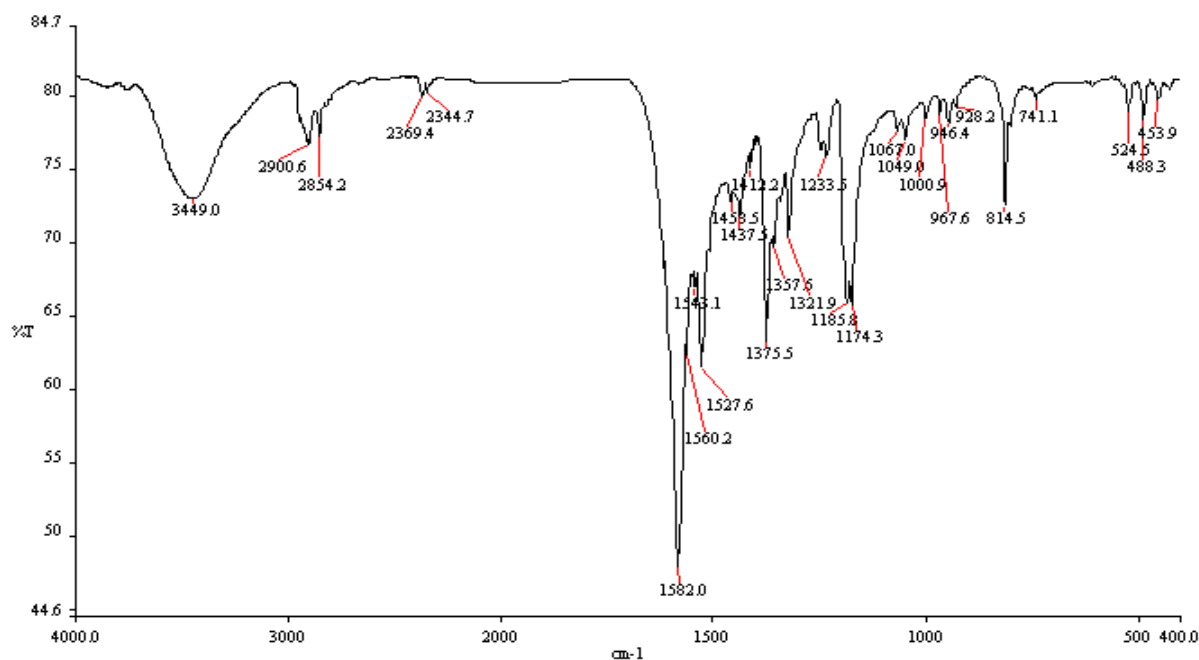
در جدول (۳-۲) نتایج آنالیز عنصری کمپلکس (۲) ارائه شده است. که تطابق خوبی بین مقدار

محاسبه شده‌ی آنالیز عنصری و مقدار تجربی دیده می‌شود.

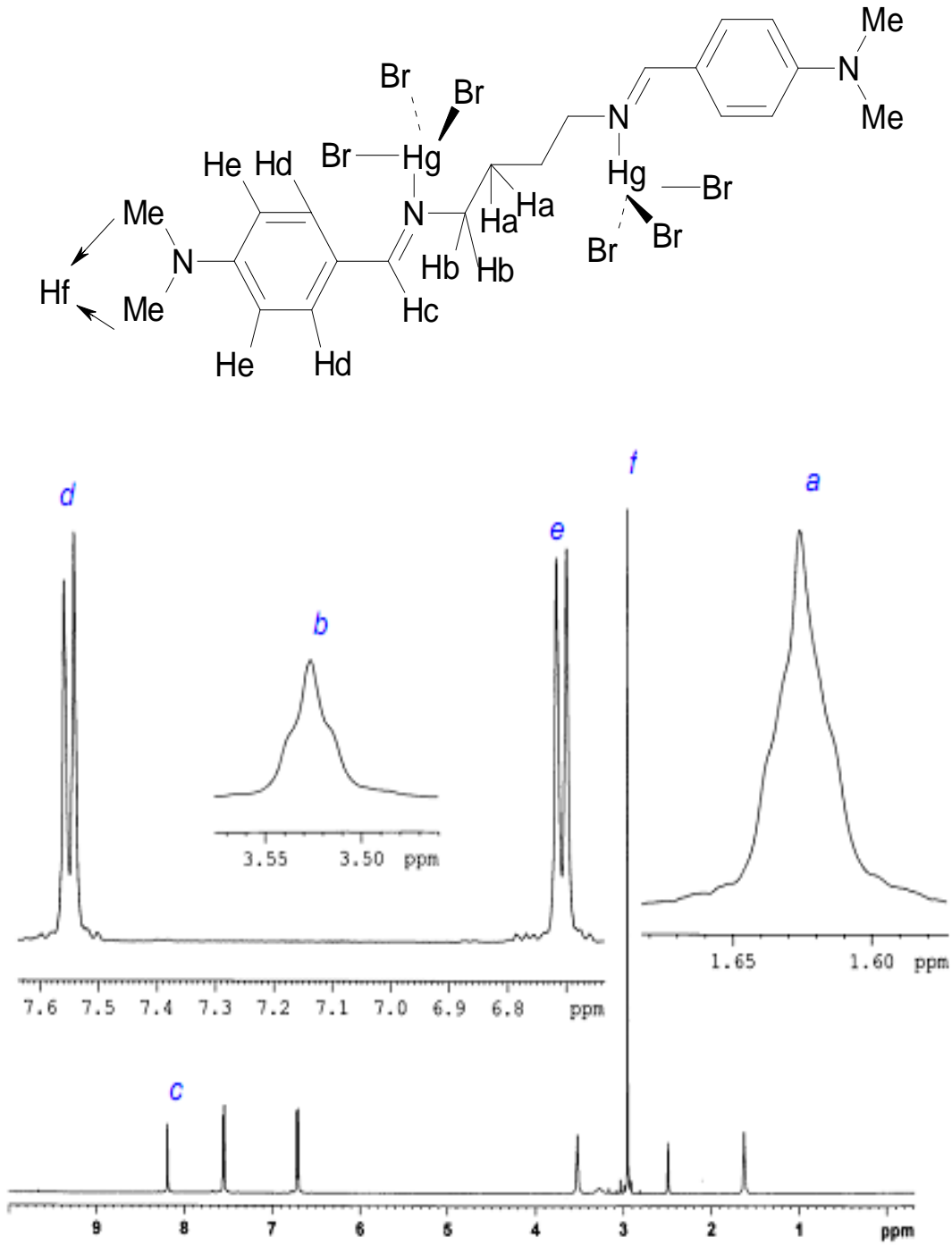
در شکل (۳-۷) طیف IR این ترکیب نشان داده شده است. در این طیف پیکی در فرکانس  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۸۲ مشاهده می‌شود که به ارتعاشات کششی C=N ایمینی مربوط می‌شود.

نتایج حاصل از طیف ارتعاشی برای فرکانس کششی گروه عاملی ایمین کمپلکس (۲) در جدول (۳-۳) آورده شده است. این پیک نسبت به لیگاند آزاد در عدد موجی پایین‌تری ظاهر می‌شود که خود دلیلی بر کوئوردینه شدن این لیگاند به مرکز فلزی است.

همچنین طیف‌های  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  در شکل‌های (۳-۸) و (۳-۹) دلیل دیگری برای تشکیل این کمپلکس است. تخصیص هر کدام از علامت‌های طیفی به پروتون‌ها و کربن‌های مربوطه در بالای طیف آورده شده است. از ویژگی‌های بسیار خوب طیف پروتون کمپلکس، ظاهر شدن پیک مربوط به هیدروژن ایمینی در میدان‌های ضعیف‌تر نسبت به لیگاند آزاد می‌باشد که خود دلیلی دیگر بر کوئوردینه شدن این لیگاند به مرکز فلزی است.

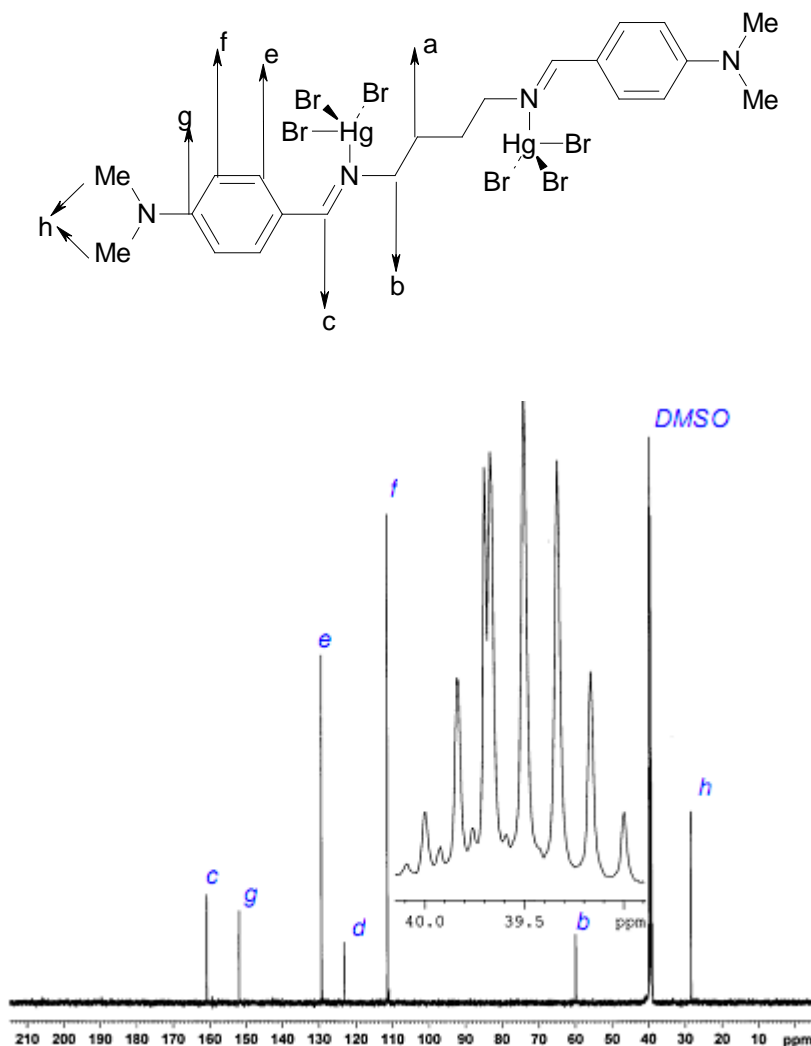


شکل (۳-۷): طیف ارتعاشی کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$



شکل (۳-۸): طیف  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$





شکل (۳-۹): طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$

### ۳-۵- تهیه و شناسایی کمپلکس $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-I})_2\text{I}_2]_n$ (۳)

کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-I})_2\text{I}_2]_n$  از واکنش بین لیگاند دو دندانه ای  $\text{Me}_2\text{N-}$

$\text{ba})_2\text{bn}$  و  $\text{HgI}_2$  در مخلوط حلال های کلروفرم و متانول، تهیه شد.

در جدول (۳-۲) نتایج آنالیز عنصری کمپلکس (۳) ارائه شده است. که تطابق خوبی بین مقدار تئوری

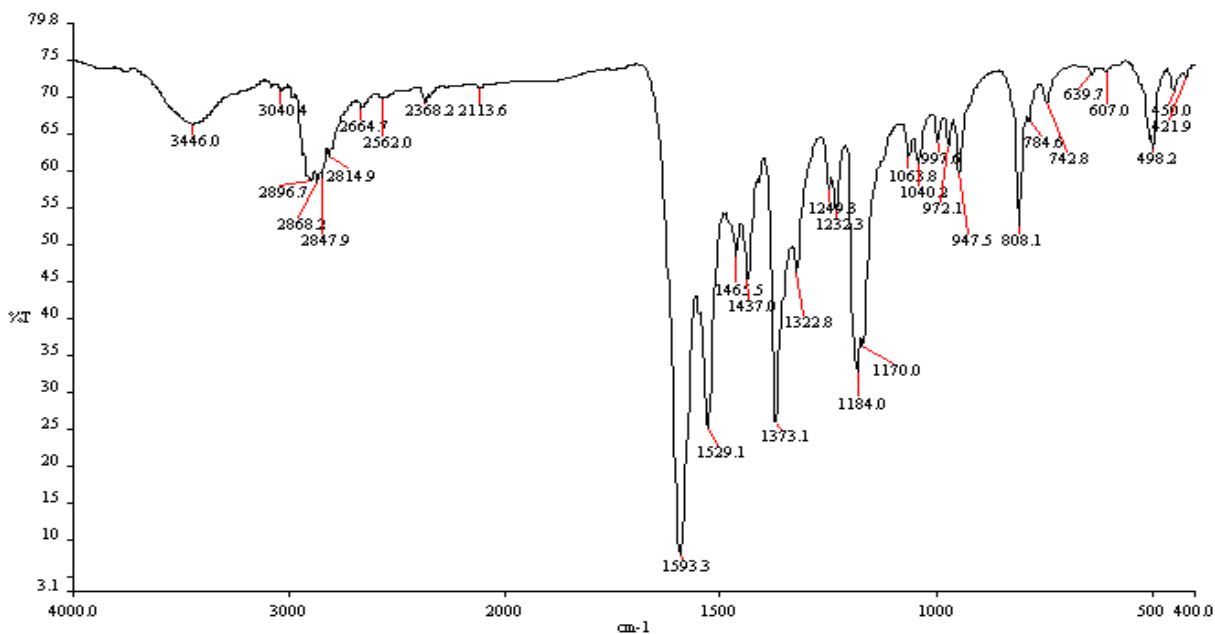
و تجربی دیده می شود.

در شکل (۳-۱۰) طیف IR این ترکیب نشان داده شده است. در این طیف پیک در فرکانس  $1593\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که به ارتعاشات کششی C=N ایمنی مربوط می‌شود.

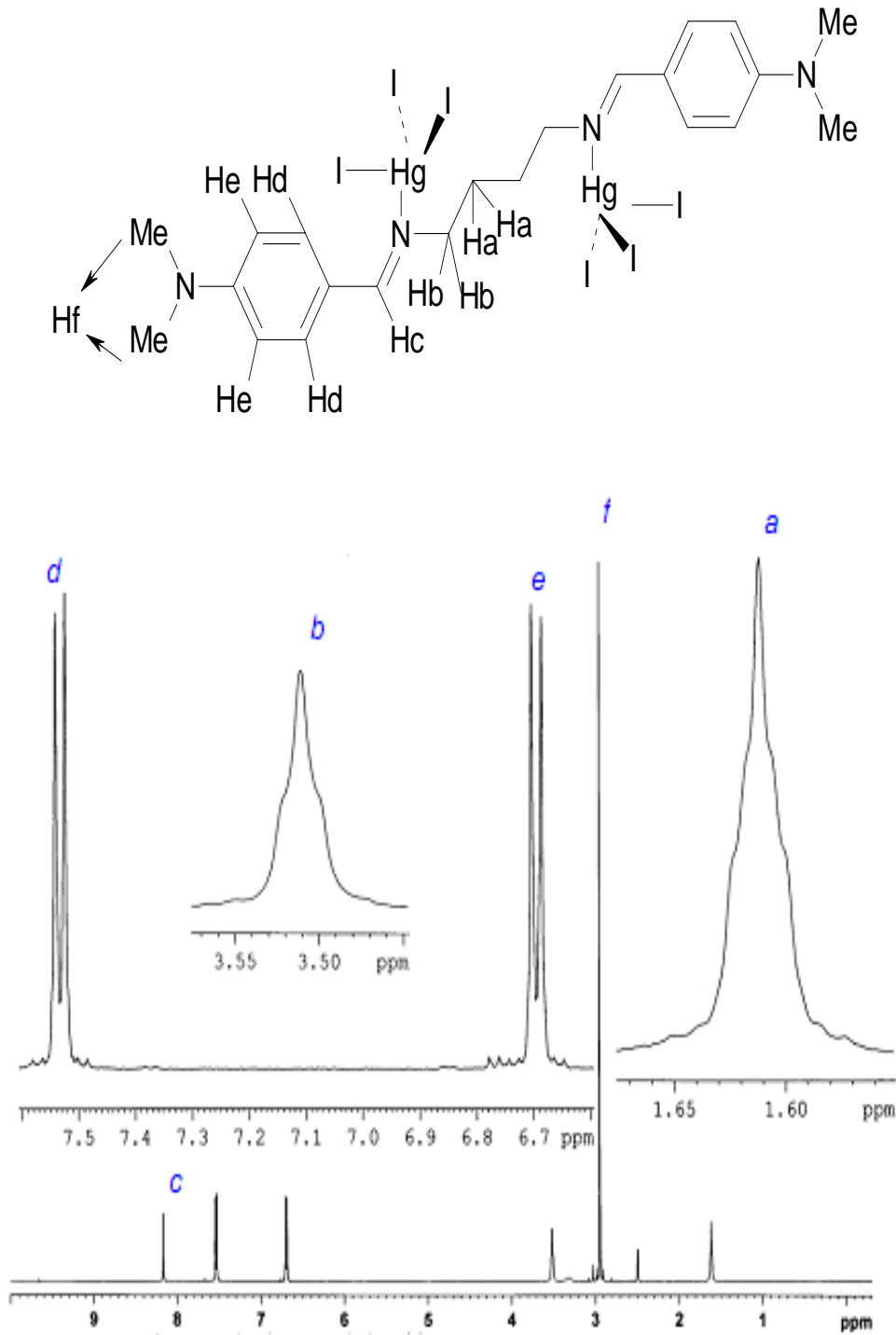
نتایج حاصل از طیف ارتعاشی برای فرکانس کششی گروه عاملی ایمنی کمپلکس (۳) در جدول (۳-۳) آورده شده است. این پیک نسبت به لیگاند آزاد در عدد موجی پایین‌تری ظاهر می‌شود که خود دلیلی بر کوئوردینه شدن این لیگاند به مرکز فلزی است.

همچنین طیف‌های  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  این کمپلکس در شکل‌های (۳-۱۱) و (۳-۱۲) دلیل دیگری برای تشکیل این کمپلکس است. تخصیص هر کدام از علامت‌های طیفی به پروتون‌ها و کربن‌های مربوطه در بالای طیف آورده شده است.

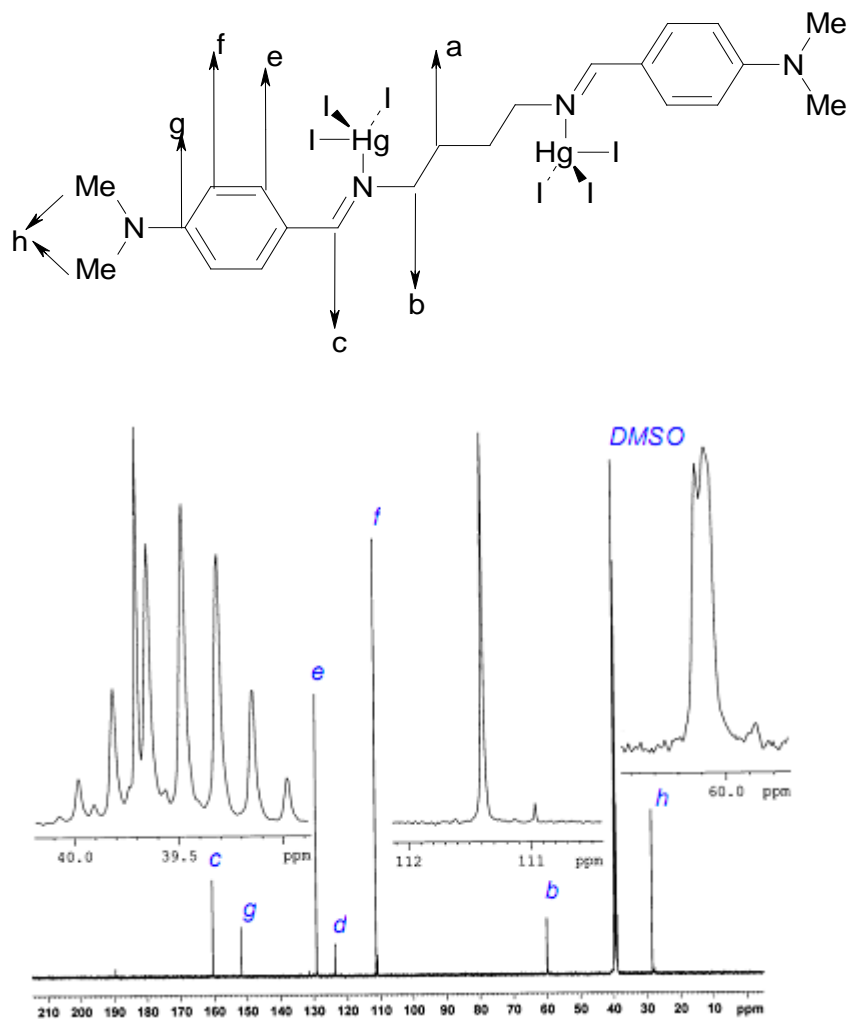
از ویژگی‌های بسیار خوب طیف پروتون کمپلکس، ظاهر شدن پیک مربوط به هیدروژن ایمنی در میدان‌های ضعیف‌تر نسبت به لیگاند آزاد می‌باشد که خود دلیلی دیگر بر کوئوردینه شدن این لیگاند به مرکز فلزی است.



شکل (۳-۱۰): طیف ارتعاشی کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-I})_2\text{I}_2]_n$



شکل (۱۱-۳): طیف  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-I})_2\text{I}_2]_n$



شکل (۳-۱۲): طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-I})_2\text{I}_2]_n$

(جدول ۳-۲): نتایج حاصل از آنالیز عنصری کمپلکس های ۱ و ۲ و ۳

نام ترکیب	C% (تئوری)	H% (تئوری)	N% (تئوری)
(۱) $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]_n$	۲۹/۵۷ (۲۹/۶۳)	۳/۳۸ (۳/۴۵)	۶/۲۷ (۶/۳۶)
(۲) $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$	۲۴/۶۷ (۲۴/۶۱)	۲/۸۲ (۲/۸۶)	۵/۲۳ (۵/۲۸)
(۳) $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-I})_2\text{I}_2]_n$	۲۰/۹۸ (۲۰/۹۶)	۲/۴۰ (۲/۳۷)	۴/۴۵ (۴/۴۸)

(جدول ۳-۳): نتایج حاصل از تکنیک‌های مختلف طیف‌سنجی  $^{13}\text{C-NMR}$ ،  $^1\text{H-NMR}$ ، FT-IR برای لیگاند  $(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$  و کمپلکس‌های ۱ و ۲ و ۳

نام ترکیب	FT-IR C=N( $\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H-NMR}$ HC=N(ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ C=N(ppm)
$(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$	۱۶۳۷	۸/۱۲	۱۵۹/۷۵
(۱)	۱۵۸۳	۸/۲۲	۱۶۱/۴۴
(۲)	۱۵۸۲	۸/۱۹	۱۶۰/۸۴
(۳)	۱۵۹۳	۸/۱۶	۱۶۰/۴۲

### ۳-۶- ساختار بلوری کمپلکس $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N}_2\text{N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$ (۲)

ساختار بلوری کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N}_2\text{N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$  در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است. داده‌های بلورنگاری و پالایش این کمپلکس در جدول (۳-۴) و طول پیوندها و زاویه پیوندهای انتخابی این کمپلکس‌ها در جدول (۳-۵) ارائه شده است

بر اساس داده‌های موجود در جدول (۳-۵) که در ادامه بررسی شده است، ساختار چهاروجهی برای کمپلکس‌های جیوه (II) چهار کوئوردینه قابل انتظار است.

کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N}_2\text{N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$  در سیستم بلوری تری‌کلینیک با گروه فضایی  $\bar{1}P$  با ابعاد  $a=7/8927(2)$ ،  $b=8/6244(2)$  و  $c=10/7147(3)$  آنگستروم و زوایای  $\alpha=75/314(2)$ ،  $\beta=81/781(2)$  و  $\gamma=76/841(2)$  درجه، بلور می‌شود.

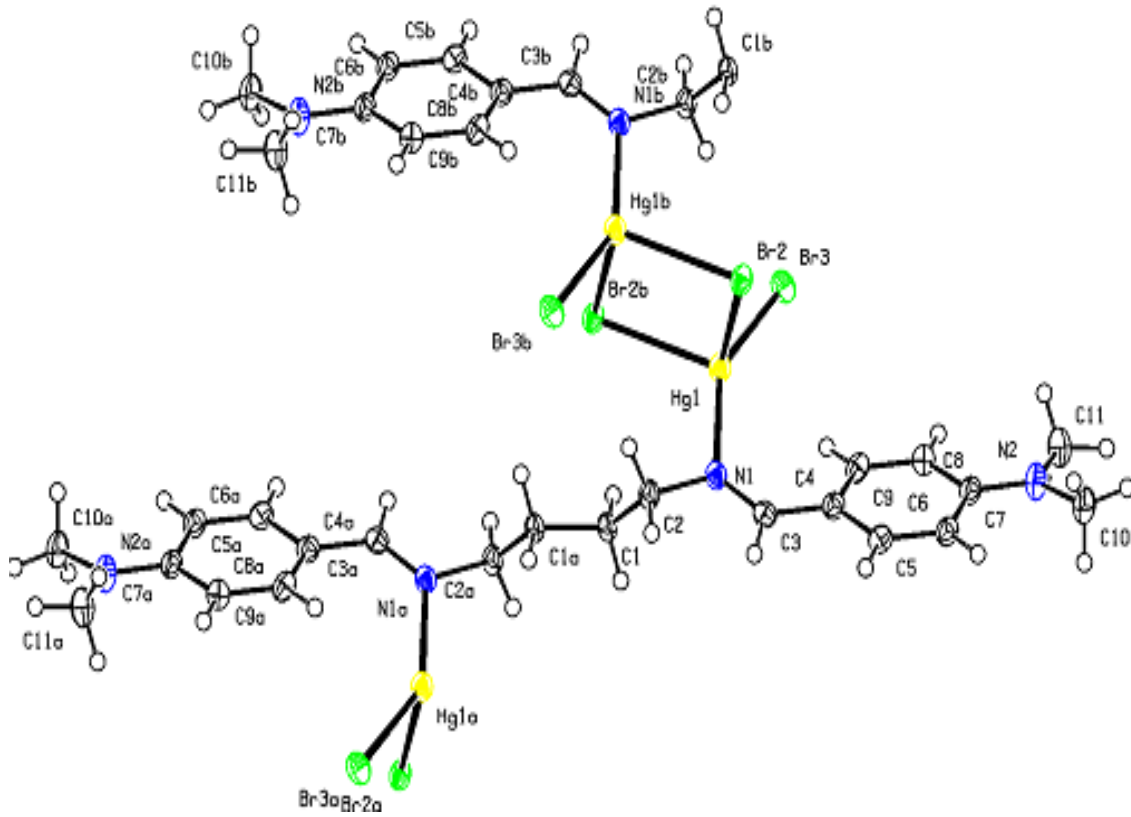
در این کمپلکس زاویه پیوندی  $\text{Br}_2\text{-Hg1-Br}_3$  برابر  $101/379$  و زاویه  $\text{Br}_3\text{-Hg1-N1}$ ، برابر  $147/46(5)$  و زاویه  $\text{Br}_2^b\text{-Hg1-N1}$  برابر  $106/16(5)$  و زاویه  $\text{Br}_2\text{-Hg1-Br}_2^b$  برابر  $92/256$  است.

انحراف از زاویه چهاروجهی منظم (۱۰۹/۵) به علت اثرات فضایی گروه‌های برم حجیم است. اندازه‌ی میانگین طول پیوند Hg-N برابر (۲/۱۹۵) و اندازه‌ی میانگین طول پیوند Hg-Br وقتی که اتم برم به صورت پل باشد برابر (۳/۸۹۳۲) و (۳/۷۲۰۹) می‌باشد که این طول برای برم انتهایی برابر (۳/۴۹۱۴) می‌باشد.

ساختار چهاروجهی انحراف یافته‌ای که در کمپلکس‌های جیوه (II) دیده می‌شود، در اثر یکسان نبودن طول پیوندها و زوایا حین تشکیل پیوند بین فلز و لیگاند است. زاویه پیوندهای دیگر N-Hg-Br، انحراف از تقارن چهاروجهی ایده‌آل را تایید می‌کند.

شکل (۳-۱۳) متقارن بودن لیگاند و وجود مرکز تقارن در این کمپلکس را تایید می‌کند. طبق داده‌های موجود در جدول (۳-۵)، طول پیوند دوگانه‌ی N1-C3 برابر ۱/۲۸۳ آنگستروم است که کوتاه‌تر از پیوند یگانه‌ی N1-C2 با طول پیوند ۱/۴۷۳ آنگستروم می‌باشد.

C3 دارای هیبریداسیون  $sp^2$  است ولی زاویه‌ی N1-C3-C4 برابر ۱۲۷/۹ می‌باشد که انحراف از حالت ایده‌آل (زاویه‌ی ۱۲۰ درجه) به دلیل وجود گروه‌های حجیم و ازدحام فضایی را تایید می‌کند. C7 هیبریداسیون  $sp^2$  و C11 هیبریداسیون  $sp^3$  دارد بنابراین کوتاه‌تر بودن طول پیوند N2-C7 (۱/۳۶۶) نسبت به طول پیوند N2-C11 (۱/۴۴۴) مشهود است.



شکل (۳-۱۳): ساختار بلوری کمپلکس  $[Hg_2(\mu_{N,N}-(Me_2N-ba)_2bn)(\mu-Br)_2Br_2]_n$

جدول (۳-۴): داده‌های بلورنگاری و پالایش کمپلکس  $[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]_n$

Chemical formula	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{Hg}_1\text{N}_2$
Formula weight	535.7
Crystal system, Space group	Triclinic, $P\bar{1}$
Z	2
T (K)	120
a, Å	7.8927 (2)
b, Å	8.6244 (2)
c, Å	10.7147 (3)
$\alpha$ , deg	75.314 (2)
$\beta$ , deg	81.781 (2)
$\gamma$ , deg	76.841 (2)
V, Å <sup>3</sup>	684.18 (3)
$T_{\text{min}}$	0.077
$T_{\text{max}}$	0.26
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	17.06
Measured reflections	25396
Independent reflections	3511
Reflection with $I > 3\sigma(I)$	3203
$R_{\text{int}}$	0.030
S	1.07
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.015
$wR(F^2)$	0.036
Parameters	145
$\Delta\rho_{\text{max}}$ , eÅ <sup>-3</sup>	0.43
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , eÅ <sup>-3</sup>	-0.40
Crystal size, mm <sup>3</sup>	$0.27 \times 0.15 \times 0.12$



جدول (۳-۵): طول پیوندها (Å) و زاویه‌ی انتخابی (°) کمپلکس  $(\mu\text{-}[\text{Hg}_2(\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})_n(\text{Br})_2\text{Br}_2]_n)$

Hg1-Br2	2.8932(3)	N2-C7	1.366(3)
Hg1-Br3	2.4914(3)	N2-C10	1.453(3)
Hg1-Br2 <sup>b</sup>	2.7209(3)	C1-C1 <sup>a</sup>	1.520(3)
Hg1-N1	2.195(2)	N2-C11	1.444(3)
N1-C2	1.474(3)	C1-C2	1.517(3)
N1-C3	1.283(3)	C3-C4	1.447(3)
Br2-Hg1-Br3	101.379(9)	Br2-Hg1-N1	86.40 (6)
Br2-Hg1-Br2 <sup>b</sup>	92.256(8)	Br3-Hg1-N1	147.46(5)
Br3-Hg1-Br2 <sup>b</sup>	104.703(9)	Br2 <sup>b</sup> -Hg1-N1	106.16(5)
Hg1-N1-C2	113.10(16)	Hg1-N1-C3	127.27(15)
N1-C3-C4	127.9(2)	N1-C2-C1	111.51(19)
C2-N1-C3	119.0(2)	C1 <sup>a</sup> -C1-C2	111.1(2)
C7-N2-C10	120.7(2)	C10-N2-C11	118.1(2)
C7-N2-C11	121.2(2)		

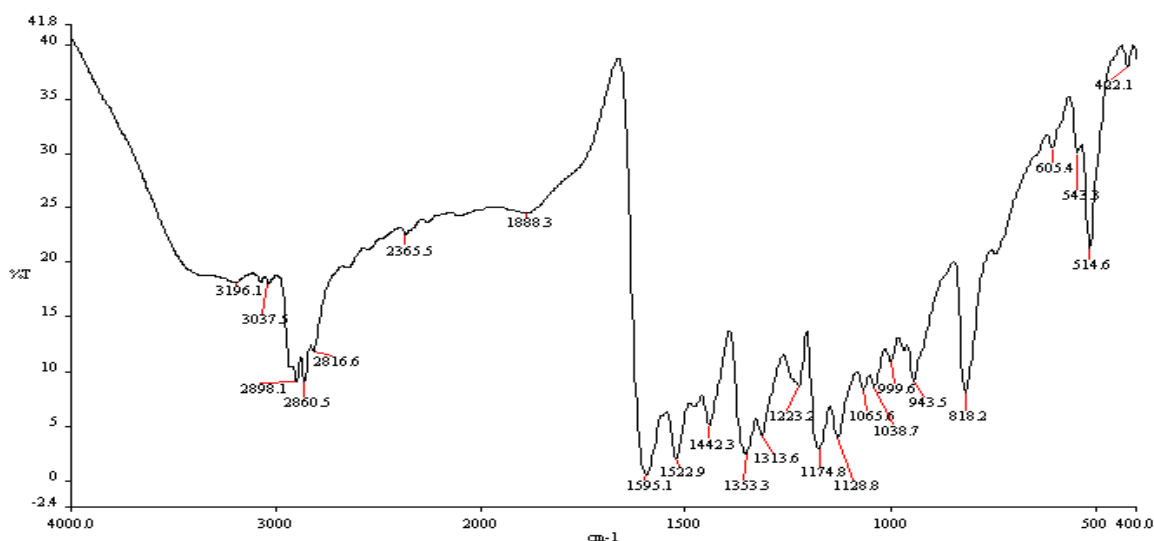
Code of equivalent position: a-x+1, -y, -z+1; b -x+1, -y+1, -z+1

### ۳-۷- تهیه و شناسایی کمپلکس $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{I})_n]$ (۴)

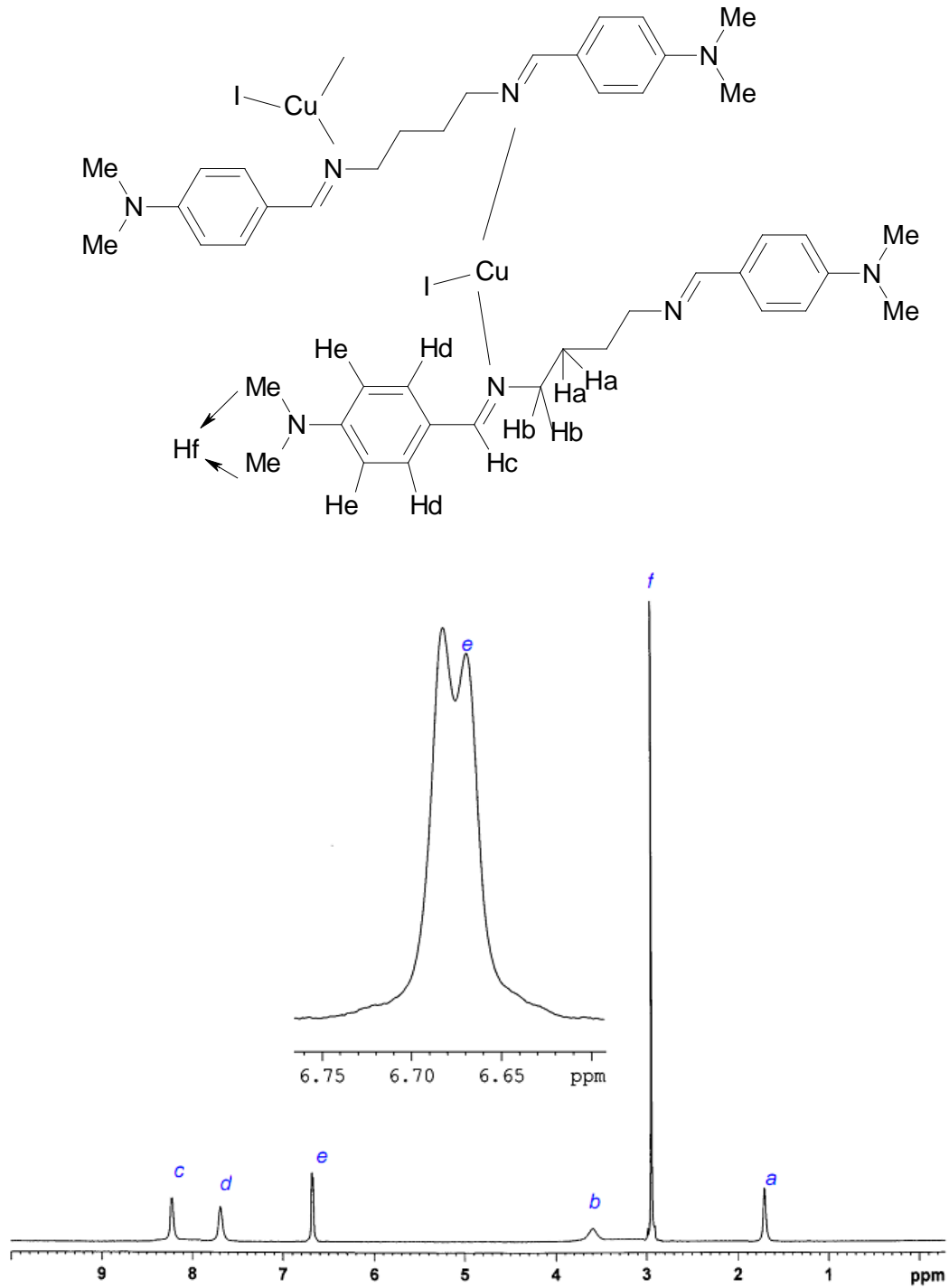
از واکنش بین لیگاند دودندانه‌ای  $(\text{Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn}$  و  $\text{CuI}$  در مخلوط حلال‌های کلروفرم و استونیتریل

کمپلکس  $[Cu((\mu_{N,N'}-Me_2N-ba)_2bn)I]_n$  تهیه شد. در جدول (۳-۶) نتایج آنالیز عنصری کمپلکس (۴) ارائه شده است که تطابق خوبی بین مقدار تئوری و تجربی دیده می شود.

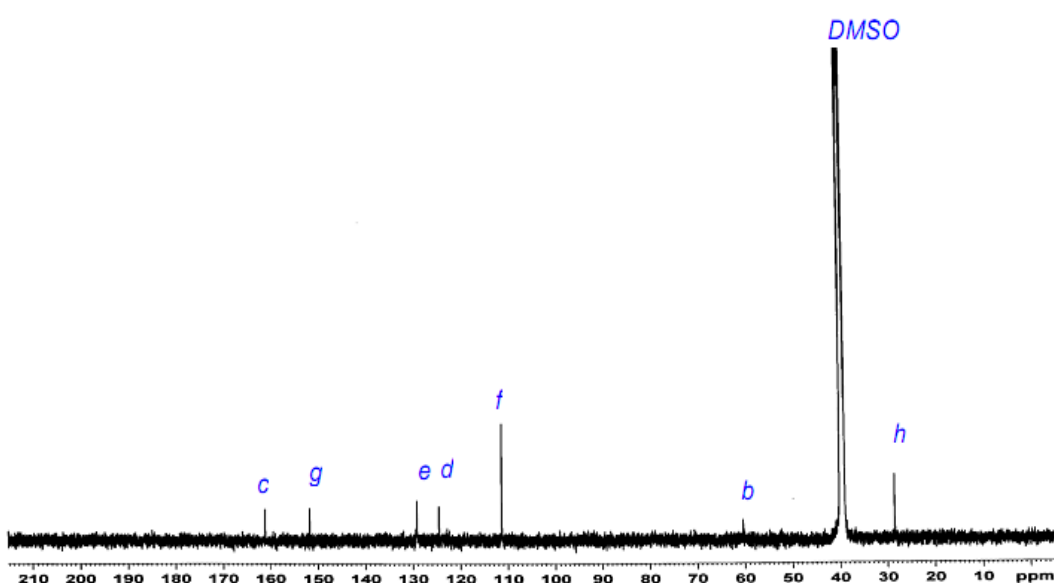
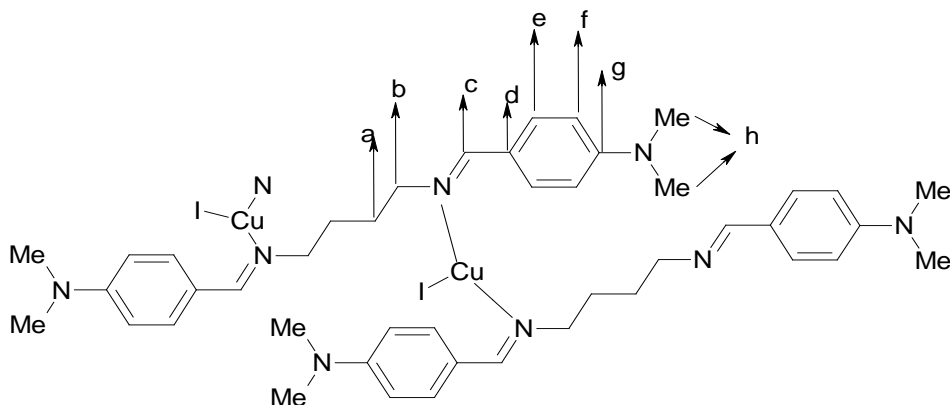
در شکل (۳-۱۴) طیف ارتعاشی این ترکیب نشان داده شده است. پیکی در فرکانس  $1595\text{ cm}^{-1}$  در این طیف مشاهده می شود که به ارتعاشات کششی  $C=N$  ایمنی نسبت داده می شود. نتایج حاصل از طیف ارتعاشی برای فرکانس کششی گروه عاملی ایمنی کمپلکس (۴) در جدول (۳-۳) آورده شده است. این پیک نسبت به لیگاند آزاد در عدد موجی پایین تری ظاهر می شود که خود دلیلی بر کوئوردینه شدن این لیگاند به مرکز فلزی است. همچنین طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن  $^{13}$  این کمپلکس در شکل های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) دلیل دیگری برای تشکیل این کمپلکس است. تخصیص هر کدام از علامت های طیفی به پروتون ها و کربن های مربوطه در بالای طیف آورده شده است. از ویژگی های بسیار خوب طیف پروتون کمپلکس، ظاهر شدن پیک مربوط به هیدروژن ایمنی در میدان های ضعیف تر نسبت به لیگاند آزاد می باشد که خود دلیلی دیگر بر کوئوردینه شدن این لیگاند به مرکز فلزی است.



شکل (۳-۱۴): طیف ارتعاشی کمپلکس  $[Cu((\mu_{N,N'}-Me_2N-ba)_2bn)I]_n$



شکل (۳-۱۵): طیف  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{I}]_n$



شکل (۳-۱۶): طیف <sup>13</sup>C-NMR کمپلکس [Cu((μ<sub>N,N'</sub>-Me<sub>2</sub>N-ba)<sub>2</sub>bn)I]<sub>n</sub>

### ۳-۸- تهیه و شناسایی کمپلکس [Cu((μ<sub>N,N'</sub>-Me<sub>2</sub>N-ba)<sub>2</sub>bn)SCN]<sub>n</sub> (۵)

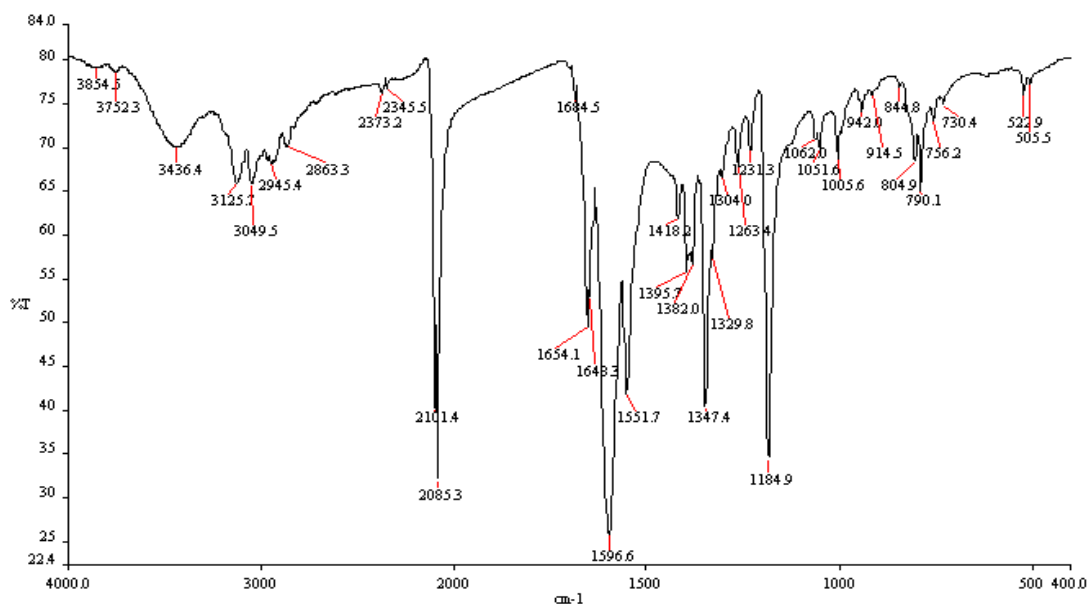
از واکنش بین لیگاند دو دندانهای (Me<sub>2</sub>N-ba)<sub>2</sub>bn و CuSCN در مخلوط حلال های کلروفرم و استونیتریل کمپلکس [Cu((μ<sub>N,N'</sub>-Me<sub>2</sub>N-ba)<sub>2</sub>bn)SCN]<sub>n</sub> تهیه شد. با توجه به مرجع [۹۰] پیش بینی می شود که این کمپلکس ساختار دو بعدی داشته باشد.

در جدول (۳-۶) نتایج آنالیز عنصری کمپلکس (۵) ارائه شده است که تطابق خوبی بین مقدار تئوری و تجربی دیده می شود.

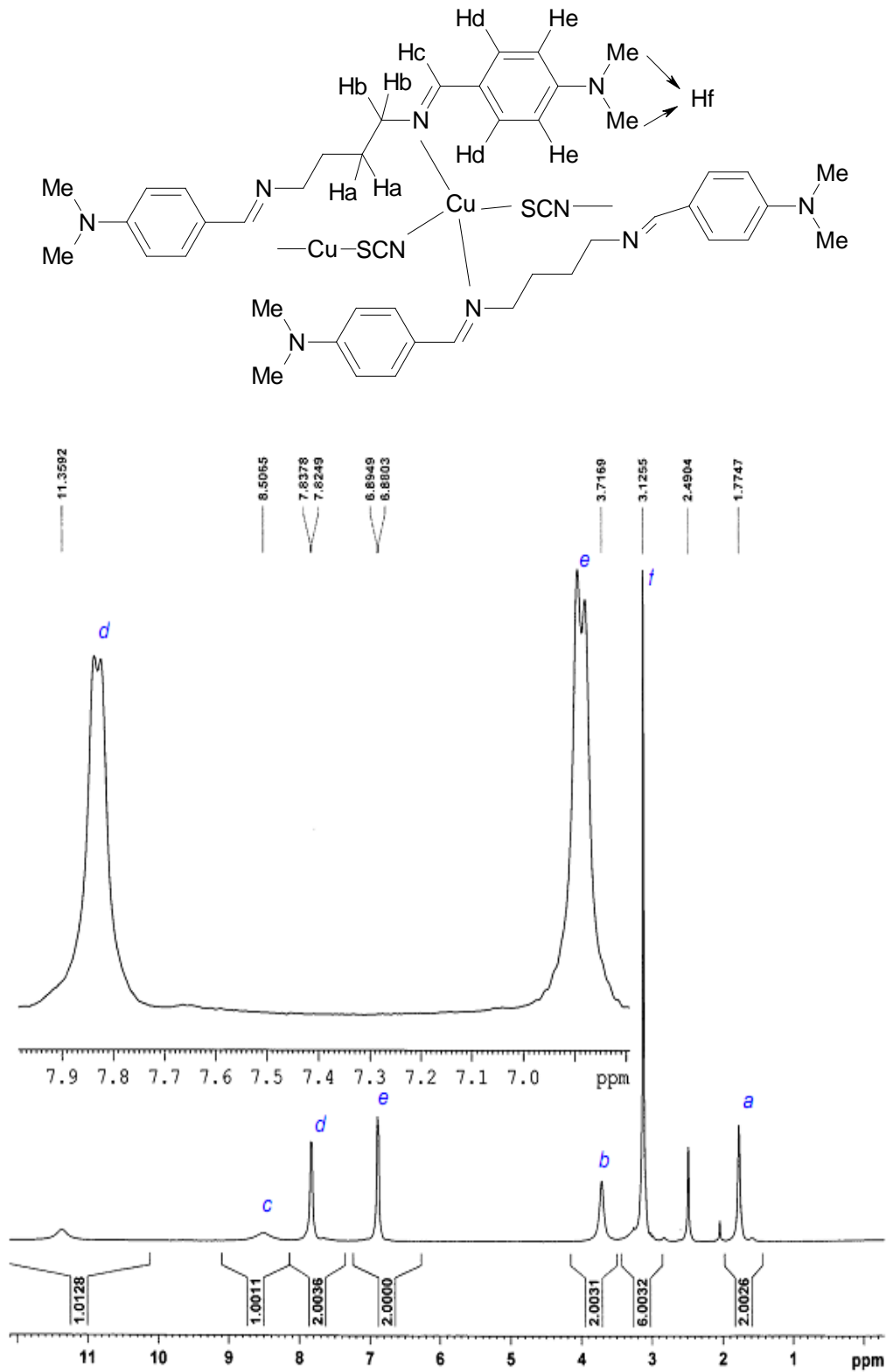
در شکل (۳-۱۷) طیف ارتعاشی این ترکیب نشان داده شده است. پیکی در فرکانس  $1596\text{ cm}^{-1}$  در این طیف مشاهده می‌شود که به ارتعاشات کششی C=N ایمنی نسبت داده می‌شود. نتایج حاصل از طیف ارتعاشی برای فرکانس کششی گروه عاملی ایمنی کمپلکس (۵) در جدول (۳-۷) آورده شده است. این پیک نسبت به لیگاند آزاد در عدد موجی پایین‌تری ظاهر می‌شود که خود دلیلی بر کوئوردینه شدن این لیگاند به مرکز فلزی است.

همچنین طیف‌های  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  این کمپلکس در شکل‌های (۳-۱۸) و (۳-۱۹) دلیل دیگری برای تشکیل این کمپلکس است. تخصیص هر کدام از علامت‌های طیفی به پروتون‌ها و کربن‌های مربوطه در بالای طیف آورده شده است.

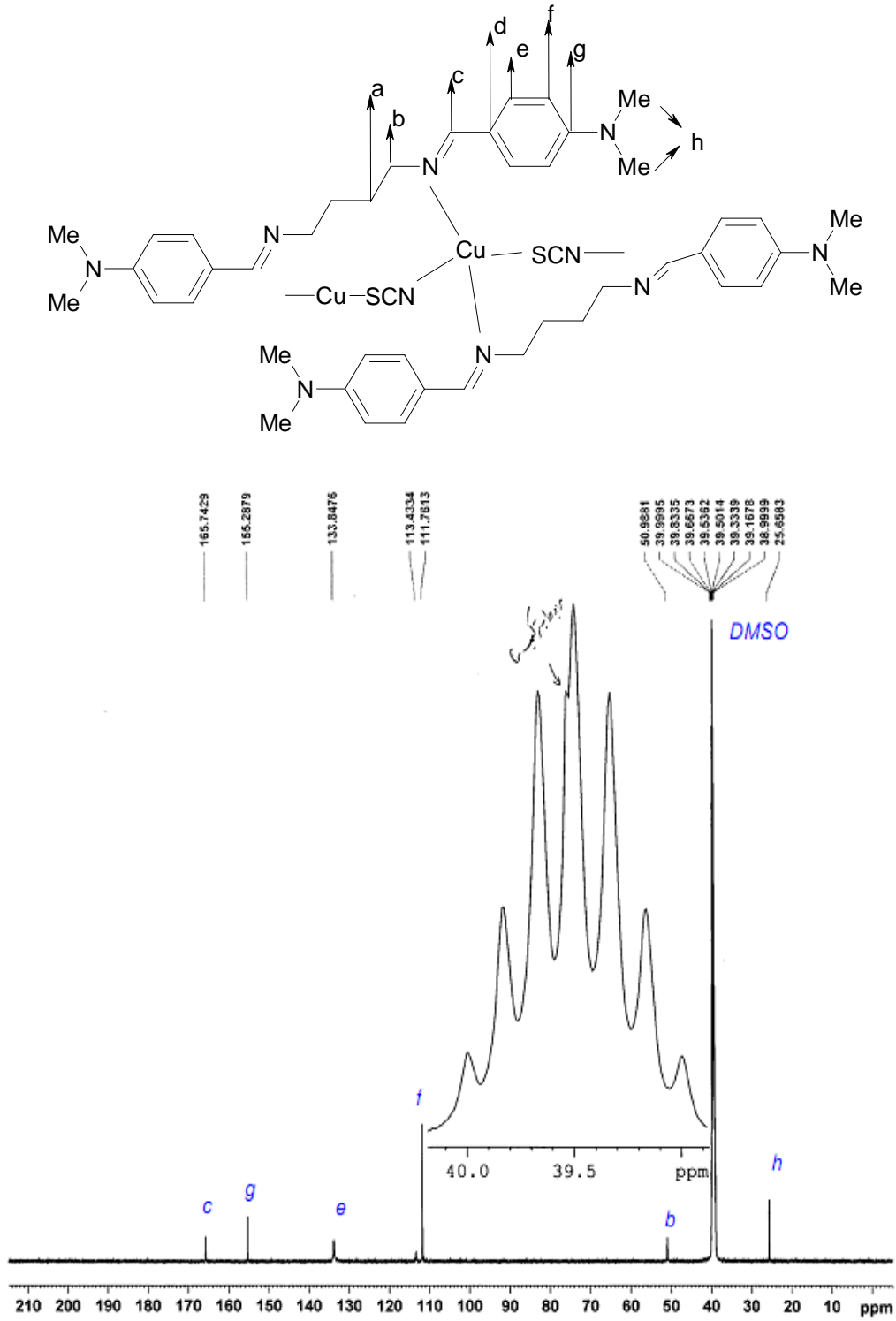
از ویژگی‌های بسیار خوب طیف پروتون کمپلکس، ظاهر شدن پیک مربوط به هیدروژن ایمنی در میدان‌های ضعیف‌تر نسبت به لیگاند آزاد می‌باشد که خود دلیلی دیگر بر کوئوردینه شدن این لیگاند به مرکز فلزی است.



شکل (۳-۱۷): طیف ارتعاشی کمپلکس  $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}'}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{SCN}]_n$



شکل (۳-۱۸): طیف  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{SCN}]_n$



شکل (۳-۱۹): طیف  $^{13}\text{C}$ -NMR کمپلکس  $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{SCN}]_n$

جدول (۳-۶): نتایج حاصل از آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس ۴ و ۵

نام ترکیب	C% (تئوری)	H % (تئوری)	N % (تئوری)
(۴) $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{I}]_n$	۴۸/۹۶ (۴۸/۸۵)	۵/۵۵ (۵/۵۹)	۱۰/۲۳ (۱۰/۳۶)
(۵) $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{SCN}]_n$	۶۱/۷۷ (۶۱/۶۸)	۶/۴۸ (۶/۴۳)	۱۸/۰۰ (۱۷/۹۱)

جدول (۳-۷): نتایج حاصل از تکنیک های مختلف طیف سنجی  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR

برای کمپلکس های ۴ و ۵

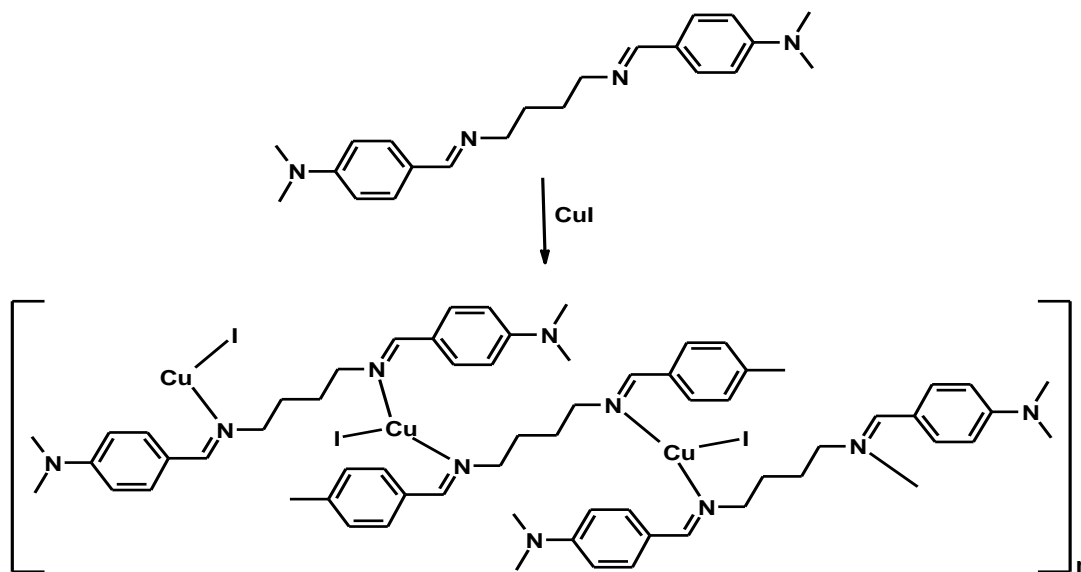
نام ترکیب	FT-IR C=N ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H-NMR}$ HC=N (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ C=N (ppm)
(۴) $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{I}]_n$	۱۵۹۵	۸/۲۸	۱۶۲/۴۶
(۵) $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{SCN}]_n$	۱۵۹۷	۸/۵۰	۱۶۵/۷۴

### ۳-۹- ساختار بلوری کمپلکس $[\text{Cu}((\mu_{\text{N,N}}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{I}]_n$ (۴)

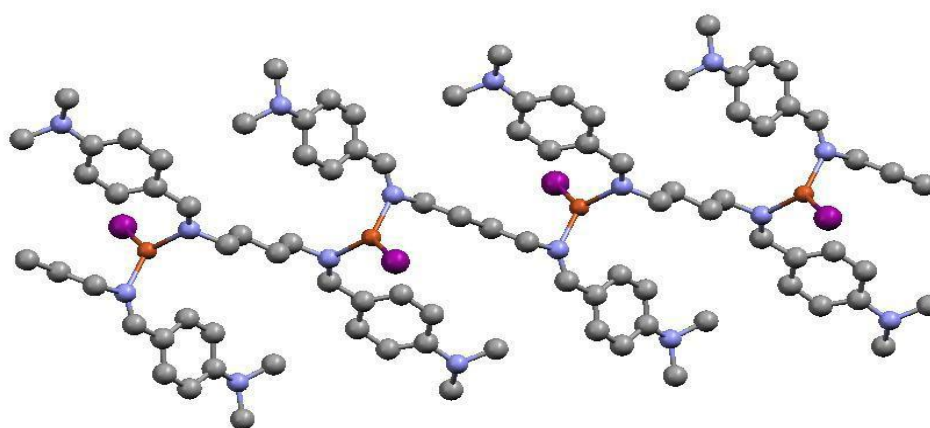
ساختار بلوری کمپلکس (۴) در شکل (۳-۲۱) نشان داده شده است. آنالیز اشعه ایکس تک بلور، ساختار چند هسته‌ای یک بعدی را تأیید می‌کند. بلور این کمپلکس در گروه فضایی مونوکلینیک متبلور شده است. داده‌های بلورنگاری و پالایش این کمپلکس در جدول (۳-۸)، طول پیوندها و زاویه پیوندهای انتخابی این کمپلکس در جدول (۳-۹) ارائه شده است. با استناد به شکل (۳-۲۱) یون مس (I) با دو اتم نیتروژن از دو لیگاند بازشیف و یک اتم ید به‌طور متقارن کوئوردینه شده است. شکل هندسی اطراف هر اتم مس به صورت مثلث مسطح انحراف یافته است (شکل ۳-۲۰) که برای اثبات این ادعا می‌توان به زاویه I-Cu-N اشاره کرد که  $123/33$  درجه (به جای  $120$  درجه) می‌باشد و یا



زاویه N-Cu-N که ۱۱۳/۳۳ درجه و کوچکتر از حالت ایده آل است. همچنین می توان به پیوندهای Cu-N (با طول ۱/۹۹۸۰) و Cu-I (با طول ۲/۵۲۴۷ آنگستروم) اشاره نمود که به دلیل اختلاف زیاد انحراف از حالت ایده آل را سبب شده اند. به نظر می رسد علت انحراف از حالت ایده آل، بزرگی اتم ید و ازدحام فضایی گروه های متصل به اتم مس باشد.



شکل (۳-۲۰): ساختار چند هسته ای یک بعدی کمپلکس  $[Cu((\mu_{N,N'}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})I]_n$



شکل (۳-۲۱): ساختار بلوری کمپلکس  $[Cu((\mu_{N,N'}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})I]_n$

جدول (۳-۸): داده های بلورنگاری و پالایش کمپلکس  $[\text{Cu}((\mu_{\text{N},\text{N}}\text{-Me}_2\text{N-ba})_2\text{bn})\text{I}]_n$

Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{CuIN}_4$
Formula weight	540.92
Temperature (K)	180
Crystal size ( $\text{mm}^3$ )	$0.28 \times 0.13 \times 0.07$
Crystal description	Plate
Crystal color	Yellow
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C12/c1$
$a$ (Å)	18.387(2)
$b$ (Å)	7.746 (11)
$c$ (Å)	15.708(2)
$\beta$ (°)	94.521(10)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2229.4(5)
$Z$	4
$D_{\text{calc}}$ ( $\text{Mg/m}^3$ )	1.611
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	2.379
$R_{\text{int}}$	0.0298
$F_{000}$	1088
$T_{\text{min}}$	0.852
$T_{\text{max}}$	1.0
Unique reflections	22833
Reflection with $I > 3\sigma(I)$	2952
Parameters	128
$R [F^2 > 3\sigma(F^2)]$	0.0241
$wR (F^2)$	0.0598

جدول (۳-۹): طول پیوندها (Å) و زاویه انتخابی (°) کمپلکس  $[Cu((\mu_{N,N'}-Me_2N-ba)_2bn)I]_n$

Cu1-N1	1.9980(14)	Cu1-I1	2.5247(8)
N1-C2	1.472(2)	N1-C3	1.285(2)
N2-C7	1.3874(19)	N2-C10	1.456(2)
C1-C2	1.520(2)	C1-C1 <sup>a</sup>	1.524(2)
I1-Cu1-N1	123.33(4)	N1-Cu1-N1	113.33(6)
Cu1-N1-C2	111.60(10)	Cu1-N1-C3	132.28(11)
C2-N1-C3	116.05(14)	C7-N2-C10	118.16(13)
C7-N2-C10	118.16(13)	C7-N2-C11	117.98(13)
C10-N2-C11	112.52(13)	C1 <sup>a</sup> -C1-C2	113.14(13)
N1-C2-C1	110.29(13)	N1-C3-C4	125.97(15)
N2-C7-C6	122.21(13)	N2-C7-C8	120.51(14)

Symmetry code: a)  $-x, 1-y, -z$

## نتیجه گیری

در این پایان نامه سه کمپلکس جیوه با فرمول  $[Hg_2(\mu_{N,N'}-(Me_2N-ba)_2bn)(\mu-X)_2X_2]_n$  ( $X=Cl, Br, I$ ) و دو کمپلکس مس با فرمول  $[Cu((\mu_{N,N'}-Me_2N-ba)_2bn)X']_n$  ( $X'=I, SCN$ ) با لیگاند بازشیف  $(Me_2N-ba)_2bn$  سنتز و به وسیله آنالیز عنصری، طیفسنجی FT-IR و  $^1H-NMR$  و  $^{13}C-NMR$  شناسایی شده‌اند.

ساختار بلوری کمپلکس‌های (۲) و (۴) توسط پراش پرتو ایکس تعیین شده‌اند. کمپلکس (۲) ساختار چهاروجهی انحراف یافته و کمپلکس (۴) ساختار مثلث مسطح انحراف یافته را نشان می‌دهند.

## آینده نگری

امید است در فعالیت‌ها و تحقیقات آینده با تغییر نوع و محل استخلاف، لیگاندهای بازشیف جدید تهیه و تاثیر استخلاف را بر روی ترکیبات بررسی کرد. همچنین با تغییر نوع فلز مرکزی کمپلکس‌های جدیدی با استفاده از این لیگاندها تهیه و تاثیر فلز را در ساختار بلوری کمپلکس‌ها بررسی کرد.

مراجع

- [1] اسماعیل. سلیمانی، "شیمی ترکیبات کئوردینانسیون". انتشارات پژوهشی نوآوران شریف، تهران، ۱۳۸۷.
- [2] محمدرضا. ملاردی، "شیمی معدنی (۲)". جلد اول، انتشارات مبتکران، تهران، ۱۳۷۶.
- [3] A. B. P. Lever, "Inorganic electronic spectroscopy". John Wiley & Sons, New York. 1984, Chap. 2, P. 77.
- [4] B. N. Figgis, John Wiley & Sons. "Introduction to ligand field theory". 1983, Chap. 8, P. 77.
- [5] C. J. Ballhausen, "Introduction to ligand field theory" McGraw-Hill, 1962, Chap. 3, 60.
- [6] J. E. Huheey, "Principle of structure and Reactivity" 3<sup>rd</sup> ed. Inorganic Chemistry. New York. 1983, Chap. 9, 353.
- [7] R. S. Drago, "Physical methods for chemists". Sunders, Pub, New York. 1994, Chap. 3, 68.
- [8] B. Y. Li, Y. M. Yao, Y. R. Wang, Y. Zhang, Q. Shen. "Raduction of imine of samarium Schiff base chloride by sodium- Formation of a novel samarium comolex through unprecedented C-C coupling and hydrogen transfer reaction " Inorg. Chem. Common. 2008, 11, 349.
- [9] H. D. Lece, K. C. Emregu, O. Atakol. "Difference in the inhibitive effect of some Schiff base compounds containing oxygen, nitrogen and sulfur donors". Corrosion Science. 2008, 50, 1460-1461.
- [10] S. R. Collinson, D. Fenton. "Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles". Coord. Chem. Rev. 1996, 148, 19-40.
- [11] R. W. Layer. "The Chemistry of Imines". Chem. Rev. 1963, 63, 489.
- [12] R. H. Holm, A. Chacravorty. "Metal Complexes of Schiff Bases and  $\beta$ -etoamines". Inorg. Chem. 1966, 7, 83.
- [13] N. E. Borisova, M. D. Reshetova, M. D. Ustynyuk. "Metal Free Methods in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Base". Chem. Rev. 2007, 107, 46.

- [14] P. G. Cozzi. "Metal salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects." *Chem. Soc. Rev.* 2004, 33, 410.
- [15] U. Casellato, S. Tamburini, P. Tomasin, P. A. Vigato. "Cyclic and acyclic compartmental Schiff bases, terreduced analogues and related mononuclear and heterodinuclear complexes". *Chimica. Acta.* 2004, 357, 4191-4207.
- [16] A. Cassol, P. Di. Bernardo, P. L. Zanonato, S. Tamburing, P. Tamasin, P A. Vigato. "New complexes of ditopic ligands with "d" and / or "s" metal ions". *Supramol. Chem.* 2001, 13, 469-470.
- [17] M. Aslants, E. Kendi, N. Demir, A. E. Sabik. "Synthesis, spectroscopic, structural characterization, electrochemical and antimicrobial activity studies of the Schiff base ligand and its transition metal complexes". *Spect. Acta P. A: Mole. Biomol. Spect.* 2009, 74, 617.
- [18] E. C. Constable. " N,N' – Chelating biheteroaromatic ligands , a survey". *Coord. Chem. Rev.* 1989, 93, 205.
- [19] S. Yamada. "Advancement in stereochemical aspects of Schiff base metal complexes". *Coord. Chem.* 1999, PP. 543.
- [20] P. Kinagshato, H. Thissen, H. J. Grisser. "Ultrasensitive probing of the protein resistance of PEG surfaces by secondary ion mass spectrometry". *Biomaterials.* 2002, 23, 4043.
- [21] M. Montazero Zohori, S. Joohari, S. Alireza Musavi. "Synthesis and spectroscopic studies of a new unsymmetrical ligand, N(E) ,N'(E) – bis[(E)- 2- methyl -3- phenylallylidene] propane -1,2 diamine, and its zinc complexes". *Coord. Chem.* 2009, 62, 1285.
- [22] M. Morshedi, M. Amirnasr, J. Derec Woollins, A. Dehno Khalaji. "Synthesis and coordination chemistry of new tetradentate N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> donor Schiff base ligand ca<sub>2</sub>-dapte :Mnonuclear and dinuclear copper(I) complexes [Cu(ca<sub>2</sub> dapte)]ClO<sub>4</sub> and [{Cu(PPh<sub>3</sub>)(X)}<sub>2</sub>(ca<sub>2</sub> dapte)] (X =I and Br)". *Polyhedron.* 2009, 28,167.
- [23] G. Zhang, G. Yang, J. Shima. "A Novel stable Cu<sup>I</sup> complexes based on an unconjugated bisanthryl- tethred diimine ligand with tri- coordinate mode". *J. Chem. Cryst.* 2006, 36, 631-632.

- [24] M. Amirasr, K. J. Schenk, M. Salavati, S. Dehghanpour, A. Tajarodi, A. Taeb. "Synthesis and Characterization of Cobalt(II), Nickel(II), and Zinc(II) Complexes with N,N' – bis(trans-cinamaldehyde) 1,2 diiminoethane ligand, (ca<sub>2</sub>en) Cl<sub>2</sub>, Co(ca<sub>2</sub>en)Br<sub>2</sub> and Ni(ca<sub>2</sub>en)Br<sub>2</sub>". *Coord. Chem.* 2003, 56, 231-232.
- [25] A. A. DehnoKhalaji, M. Weil, G. Grivani, S. JalaliAkerdi. "Synthesis, characterization, and crystal structure of two zinc(II) halide complexes with the symmetrical bidentate Schiff-base ligand (3,4 MeO-ba)<sub>2</sub>en." *Monatsh. Chem.* 2010, 141, 539.
- [26] S. Dehghanpour, N. Bous Limani, R. Walter, F. Mojahed. "Synthesis, spectral characterization, properties and structures of copper(I) complexes containing novel bidentate iminopyridine ligands". *Polyhedron.* 2007, 26, 154.
- [27] R. Ando, S. Mori, M. Hagashi, T. Yagyu, M. Maeda. "Structural characterization of pentadentate salen- type Schiff base comolexes of oxovanadium(IV) and their use in sulfide oxidation". *Inorg. Chim Acta.* 2004, 357, 1177-1180.
- [28] B. R. A. Dr. "Bioinorganic Relevance of Some Cobalt(II) Complexes with Thiophene-2-glyoxal Derived Schiff-Base." *Eur. J. Chem.* 2009, 6, 99.
- [29] H. Komatsu, B. Ochiai, T. Hino, T. Endo. "Termally latent reaction of hemiacetal ester with epoxide controlled by Schiff base –zinc chloride complexes with tunable catalytic activity." *Mole. Catal. A: Chem.* 2007, 273, 289.
- [30] M. Montazero Zohori, S. A. Musavi. "Synthesis and spectral charactrizatio of a new symmetric bidentate Schiff-base and its zinc complexes." *J. Coord. Chem.* 2008, 61, 3934.
- [31] R. V. Singh, P. Chaudhary, S. Chauham, M. Swami. "Microwave assisted synthesis, characterization and biological activities of organotin (IV) complexes with some thio Schiff base". *Spect Acta.* 2009, 72, 260-267.
- [32] S. R. Collinson, D. Fenton. "Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles ." *Coord. Chem. Rev.* 1996, 148, 19-40.
- [33] W. Wang, F. X. Zhang, J. Li, W. B. Hu. "New complexes of Zinc(II) with Schiff Base Drived from Furaldehyde and Diethylenetriamine: Synthesis and Crystal Structure". *Coord. Chem.* 2010, 36, 33.



- [34] S. Basak, S. Sen, S. Banerjee, M. Saminani, R. Georgina, R. M. T. Garland. "Three new pseudohalide bridged dinuclear Zn(II) Schiff base complexes: Synthesis, crystal structures and fluorescence studies". *Polyhedron*. 2007, 26, 5104-5112.
- [35] M. Revenga-Para, T. Gracia, E. Lorenzo, F. Parient. "Comprehensive study of interactions between DNA and new electroactive Schiff base ligands: Application to the detection of singly mismatched *Helicobacter pylori* sequences". *Biosens. Bioelectron.* 2007, 22, 2675-2681.
- [36] R. C. Maurya, A. Pandey, J. Chaurasia, H. Martin. "Metal nitrosyl complexes of bioinorganic, catalytic, and environmental relevance: A novel single-step synthesis of dinitrosylmolybdenum(0) complexes of  $\{Mo(NO)_2\}_6$  electron configuration involving Schiff bases derived from 4-acyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one and 4-aminoantipyrine, directly from molybdate(IV) and their characterization". *J. Mole. Struct.* 2006, 797, 89-90.
- [37] S. Dehghanpour, A. Mahmoudi. "Synthesis and Characterization of Cobalt(II), Nickel(II), and Zinc(II), complexes with N,N'-bis(2-nitrocinnamaldehyde)-1,2-diiminoethane ligand. Crystal Structure of  $Zn(nca_2en)Br_2$ ". *Inorg. Chem. Acta*. 2002, 37, 35-36.
- [38] I. Sheikh Shoaie. "Synthesis, Characterization and electronic properties of a symmetric bidentate Schiff-base ligand and its complex with cadmium(II)". *Coord. Chem.* 2003, 56, 463-464.
- [39] V. Al, A. Nw, H. Ja, B. Dh. "An octahedral template based on a new molecular turn: Synthesis and structure of a model complex and a reactive, diphenolic ligand and its metal complexes". *Inorg. Chem.* 1998, 37, 6912.
- [40] G. M. Gehad, Z. H. Abd El-Wahab. "Mixed ligand complexes of bis(phenylimine) Schiff base ligands incorporating pyridinium moiety Synthesis, characterization and antibacterial activity". *Spectrochimica acta. Part A, Mole. Biomole. Spect.* 2005, 61, 1061-1067.
- [41] N. Sing, H. M. Sing, G. Handal, M. Matinez-Ripoll. "Zinc templated synthesis: a route to get metal ion free tripodal ligand and lariat coronands, containing Schiff base". *Tetrahedron*. 2005, 61, 7796.

- [42] B. G. Chand, V. S. Ray, J. Cheng, T. H. Lu, C. Shina. "Studies on the Zinc(II) – azometine system. Single-crystal X-ray structure of  $Zn(MeaaiMe)Cl_2 \cdot H_2O$  and  $Zn(HaaiMe)_2(NCS)_2$  (MeaaiMe = 1-methyl – 2-(p-tolylazo)imidazole, HaaiMe = 1-methyl-2-(phenylazo)imidazole)". *Polyhedron*. 2003, 22, 1213-1219.
- [43] A. Majumder, G. M. Rosair, A. Mallik, N. Chattopadhyay, S. Mitra. "Synthesis, structures and fluorescence of nickel, zinc and cadmium complexes with the N,N,O-tetradentate Schiff base N-2-pyridylmethylidene-2-hydroxy-phenylamine". *Polyhedron*. 2006, 25, 1754.
- [44] D. Das, B. G. Chand, K. K. Sarker, J. Dina, C. Sinha. "Zn(II) azide complexes of diimine and azoimine functions: Synthesis, spectra and X-ray structures". *Polyhedron*. 2006, 25, 2333-2334.
- [45] S. Plentz Meneghetti, J. Kress, P. J. Lutz. "Structural investigation of poly(olefin)s and copolymers of ethylene with polar monomers preaired under various reaction conditions in the presence of palladium catalysts". *Macromol. Chem.* 2000, 201, 1823
- [46] K. C. Gupta, A. K. Sutar. "Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes." *Coord. Chem. Rev.* 2008, 252, 1423-1424.
- [47] J. Huang, B. Lian, L. Yong, Y. Qian. "Structure and magnetic properties of ferrimagnetic chain formed by manganese(II) and nitronyle nitroxide." *Inorg. Chem. Commun.* 2001, 4, 322-323.
- [48] R. G. Cavell, K. Aprna, R. P. Kamalesh Babu, Q. Wang. "Aluminum Bis(iminophosphorano) methanide and methaniide Complexes Transition Metal Free Ethylene Polymerization Cationic Catalyst Precursors." *J. Mole. Catal., A, Chem.* 2002, 189, 137-138.
- [49] T. Kono, M. Usami, M. Hirotsu, T. and Kawamoto. Yoshshimura. "Noval aggregation of  $[Ni(thiolato)_2(amine)_2]$ -type square plans assisted by silver(I) ions". *Chem. Common.* 2004, 2296-2297.
- [50] H. Zhang, X. L. Cai, J. Feng, X. Y. Liu, L. N. "Assembly of tris(2-aminoethyl) amines and its unusual conversion by silver(I) ions". *Inorg. Chem. Commun.* 2001, 4, 241-244.
- [51] T. Kono, M. Usami, M. Hirotsu, T. and Kawamoto. Yoshshimura. "Noval aggregation of  $[Ni(thiolato)_2(amine)_2]$ -type square plans assisted by silver(I) ions". *Chem. Common.* 2004, 2296-2297.

- [52] H. Zhang, X. L. Cai, J. Feng, X. Y. Liu, L. N. "Assembly of tris(2-aminoethyl) amines and its unusual conversion by silver(I) ions". *Inorg. Chem. Commun.* 2001, 4, 241-244.
- [53] S. Dehghanpour, M. Khalaji, A. Mahaoudi. "Mercury(I) complexes with bidentate iminopiridine ligand: Synthesis, spectral characterization and structural analysis". *Polyhedron.* 2009, 28, 1206.
- [54] M. J. Hannon, L. J. Childs. "Helicesad helicates: Beautiful supramolecular motifs with emerging application". *Supramol. Chem. Commun.* 2004, 16, 7-22.
- [55] A. Lavalette, F. Tuna, G. Clarkson, N. W. Alcock, M. J. Hannon. "Aggregation of metallo assembled hydrogen bonding sites". *Chem. Commun.* 2003, 2666-2667.
- [56] P. K. Bowyer, K. A. Porter, A. D. Willis, S. B. Wild. "From helicate to infinite coordination polymer: crystal and molecular structure of silver(I) complexes of readily prepared di-Schiff bases". *Chem. Commun.* 1998, 1153-1154.
- [57] G. Dacarro. "Ligands and complexes to perform controlled movements and translocations at the molecular scale ". *SientificaActa.* 2007, 1, 19-20.
- [58] N. Yoshida, K. Ichikava. "Synthesis and structure of a dinuclear zinc(II) triple helix of an N,N'-bis-bidentate Schiff base." *Chem. Commun.* 1997, 1091-1092.
- [59] H. Chen, D. Chun-Ying, F. Chen-Jie, M. Qing-Jin. "Self-assembly dinuclear box  $[\text{Ag}_2\text{L}_2]^{2+}$  helicates  $[\text{Co}_2\text{L}_3]^{4+}$ ,  $[\text{Ni}_2\text{L}_3]^{2+}$ ." *Chem. Commun.* 1997, 1807-1808.
- [60] S. Plentz Meneghetti, J. Kress, P. J. Lutz. "Structural investigation of poly(olefin)s and copolymers of ethylene with polar monomers preraired under various reaction conditions in the presence of palladium catalysts". *Macromol. Chem.* 2000, 201, 1823.
- [61] C. M. Harries, E. D. Mckenzi. "Five-co-ordinate copper(II) complexes of the quadridentate Schiff-base ligand N,N'-bis-(2-pyridylmethylene) ethane-1,2-diamine, and some related ligands." *Chem. Soc.* 1969, (A), 746.
- [62] M. G. B. Drew, S. De, D. Datta. "Stereochemically non-rigid helical mercury(II) complexes." *Inorg. Chim. Acta.* 2009, 362, 2487-2490.
- [63] W. Huang, H. B. Zhu, S. H. Gou. "Self-assembly directed by dinuclear zinc(II) macrocyclic species". *Coord. Chem. Rev.* 2006, 25, 415.

- [64] Q. L. Zhang, B. X. Zhu, L. F. Lindoy, G. Wei. "Dinuclear nickel(II) complex of a  $N_2O_3$ -donor Schiff base derived from acetylacetone and 1,3-diamino-2-hydroxypropane". *Inorg. Chem. Commun.* 2088, 11, 678-679.
- [65] A. Morsali, L.-G. Zhu. "A novel one-dimensional helical chain polymer involving both tetra- and hexacoordinate mercury(II) ions." *Inorg. Chem. Commun.* 2004, 7, 1184-1187.
- [66] G. Mahmoudi, A. Morsali, M. Zeller. "Mercury(II) acetate/thiocyanate coordination polymers with n-donor ligands, spectroscopic, thermal and structural studies." *Inorg. Chim. Acta.* 2009, 362, 217-225.
- [67] A. A. DehnoKhalaji, M. Weil, H. Hadadzadeh, M. Daryanavard. "Two different 1D-chain in the structures of the copper(I) coordination polymers based on bidentate Schiff base building units and thiocyanate anions as bridging ligands." *Inorg. Chim. Acta.* 2009, 362, 4837-4842.
- [68] G. Mahmoudi, A. Morsali. "Counter-ion influence on the coordination mode of the 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (bpo) ligand in mercury(II) coordination polymers,  $[Hg(bpo)_nX_2]$ :  $X = I^-$ ,  $Br^-$ ,  $SCN^-$ ,  $N_3^-$  and  $NO_2^-$ ; spectroscopic, thermal, fluorescence and structural studies." *CrystEngComm.* 2007, 9, 1062-1072.
- [69] G. Mahmoudi, A. Morsali. "Mercury(II) metal-organic coordination polymers with pyrazine derivatives." *CrystEngComm.* 2009, 11, 1868-1879.

[70] س. احمدی. "دایره‌المعارف شیمی و مهندسی شیمی." شرکت بنیاد استاندارد. ۱۳۷۳.

[71] محمد رضا. ملاردی، "شیمی معدنی (۲)". جلد دوم، انتشارات مبتکران، تهران، ۱۳۷۶.

- [72] G. Mahmoudi, A. Morsali, L.-G. Zhu. "Mercury thiocyanate coordination polymers generated from rigid or flexible organic nitrogen donor-based ligands." *Polyhedron.* 2007, 26, 2885-2893.
- [73] W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak, J. Lisowski. "Metal complexes of polyaza and polyoxaaza Schiff base macrocycles." *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 2156-2170.

- [74] G. Mahmoudi, A. Morsali, M. Zeller. "Mercury(II) bromide/iodide polymers by self-assembly of a long flexible Schiff base ligand." *Sol. Sta. Sci.* 2008, 10, 283-290.
- [75] R. Ahmadi, K. Kalateh, R. Alizadeh, Z. Khoshtarkib, V. Amani, A. Ebadi. "Dichlorido(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline- $k^2N,N'$ ) mercury(II) acetonitrile hemisolvate." *Acta. Cryst.* 2009, 65, 848.
- [76] R. Alizadeh, S. Seifi, V. Amani. "(6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridine- $k^2N,N'$ )-diiodidomercury(II)." *Acta. Cryst.* 2011, 67, 305.
- [77] R. Alizadeh, "(2,9-Dimethyl-4,7- diphenyl-1,10- phenanthroline- $k^2N,N'$ ) bis(thiocyanato- $kS$ )mercury(II)." *Acta. Cryst.* 2009, 65, 817.
- [78] R. Alizadeh, A. Heidari, R. Ahmadi, V. Amani. "Dibromido(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline- $k^2N,N'$ )mercury(II)." *Acta. Cryst.* 2009, 65, 483.
- [79] R. Fan, Y. Yang, Y. YIN, W. Hasi, Y. Mu. " Synthesis and structures of Blue-Luminescent Mercury(II) complexes with 2,6-Bis(imino)pyridyl ligand." *Inorg. Chem.* 2009, 48, 6034.
- [80] H. Sahebalzamani, S. Ghammamy, K. Mehrani, F. Salimi. "Novel mercury(II) complexes of Schiff base ligands: Synthesis and spectral characterization." *Der. Chemica. Sinica.* 2010, 1, 39.
- [81] A. Morsali, V. T. Yilmaze, C. Kazak. "[ $Hg_2(\mu-bpe)(\mu-OAc)_2(\mu-SCN)_2$ ] $_n$ , a new Two-Dimensional Coordination Polymer Involving Three Simultaneously Bridging Ligands: 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane, Acetate, and Thiocyanate." *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, 631, 1577.
- [82] A. Morsali, L. G. Zhu. "(4,4'-Bipyridyne)mercury(II) Coordination Polymers, Synthesis, and Structures." *Helva. Acta.* 2006, 89, 81.
- [83] G. Mahmoudi, A. Morsali, L. G. Zhu. "A New Two-Dimensional Coordination Polymer of Mercury(II) with very High Thermal Stability." *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007, 633, 539.
- [84] عزیزالله، بهشتی، "شیمی معدنی پیشرفته". انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز، ۱۳۸۲.
- [85] S. E. H. Etaiw, S. A. Amer, M. M. El-bendary. "3D-supramolecular copper(I) cyanide coordination polymers through hydrogen bonding." *Polyhedron.* 2009, 28, 2385-2390.

- [86] C.-S. Lee, C.-Y. Wu, W.-S. Hwang, J. Dinda. "Polynuclear and tetranuclear cuprous iodide complexes derived from N-(2-thienylmethylidene)-2-pyriylamine derivatives." *Polyhedron*. 2006, 25, 1791-1801.
- [87] L. R. Hanton, R. M. Hellyer, M. D. Spicer. "Structural variations in copper(I) iodide coordination polymers of sulfide and disulfide containing flexible 3-substituted pyridine ligands." *Inorg. Chim. Acta*. 2006, 359, 3659-3665.
- [88] A. A. DehnoKalaji, S. Triki. "[Cu<sub>2</sub>(μ-(3,4,5-meo-ba)<sub>2</sub>bn)(μ-I)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, a new 1D polymeric copper(I) chain. Synthesis, crystal structure, spectral and thermal studies." *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011, 103, 779-783.
- [89] X. Gan, W.-F. Fu, Y.-Y. Lin, M. Yuan, C.-M. Che, S.-M. Che, H.-F. JieLi, J.-H. Chen, Y. Chen, Z.-Y. Zhou. "Synthesis, structure and photophysical properties of polynuclear copper(I) iodide complexes containing phosphine and 4,4'-bipyridine ligands." *Polyhedron*. 2008, 27, 2202-2208.
- [90] A. A. DehnoKalaji, H. Stoeckli-Evans, D. Das. "One-dimensional coordination polymer of copper(I) thiocyanate with the Schiff base ligand N,N'-bis(3,4-dimethoxybenzylidene) butane-1,4-diamine: synthesis, crystal structure, spectroscopic and thermal properties." *Montash. Chem.* 2012, 143, 595-600.



## Abstract

In this research one bidentate Schiff-base ligand *N,N'*-bis(4-methylaminobenzylidene)butane-1,4-diamine = (Me<sub>2</sub>N-ba)<sub>2</sub>bn and Hg(II) halide complexes & Cu(I) iodide and thiocyanate complexes have been synthesized and characterized by elemental analyses (CHN), FT-IR and <sup>1</sup>H- NMR & <sup>13</sup> C- NMR spectroscopy. The crystal structures of [Hg<sub>2</sub>(μ<sub>N,N'</sub>-(Me<sub>2</sub>N-ba)<sub>2</sub>bn)Br<sub>2</sub>] and [Cu((μ<sub>N,N'</sub>-Me<sub>2</sub>N-ba)<sub>2</sub>bn)I]<sub>n</sub> determined by X-ray crystallography. From single crystal data showing that the coordination geometry around Hg(II) ion in these complexes is a distorted tetrahedron. Each Hg(II) center adopts a distorted [HgNBr<sub>3</sub>] tetrahedron. Each ligands acts as N<sub>2</sub>-bis-chelating ligand with the nitrogen atoms of the two imine functions in anti-form leading to the dinuclear [Hg<sub>2</sub>(μ<sub>N,N'</sub>-(Me<sub>2</sub>N-ba)<sub>2</sub>bn)Br<sub>2</sub>] groups. Such dinuclear [Hg<sub>2</sub>(μ<sub>N,N'</sub>-(Me<sub>2</sub>N-ba)<sub>2</sub>bn)Br<sub>2</sub>] groups are bridged two iodine anions (μ-Br)<sub>2</sub> to form a neutral 1D-chain mercury(II) coordination polymer. The coordination geometry around Cu(I) ion in these complexes is a distorted trigonal planar geometry by two N Atoms symmetrically equivalent Schiff base ligands and one I atom. The Schiff-base ligand adopts an *E,E* conformation, acts as a bis-monodentate bridging ligand (μ N,N') and leading to the 1D-chain copper(I) iodide coordination polymer.

Keyword: Hg(II) & Cu(I) complexes, Schiff-base, one dimantional, single crystal, tetrahedral