

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه

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

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های Hg(II)

با لیگاند ۲،۳،۵،۶-تترا(۲-پیریدیل)پیرازین

توسط:

سید محمد ساداتی

استاد راهنما:

دکتر ربابه علیزاده

بهمن ماه ۱۳۹۰

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه

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

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های Hg(II)

با لیگاند ۲،۳،۵،۶-تترا(۲-پیریدیل) پیرازین

توسط:

سید محمد ساداتی

استاد راهنما :

دکتر ربابه علیزاده

بهمن ماه ۱۳۹۰

چکیده

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس های Hg(II) با لیگاند ۲،۳،۵،۶-تترا(2-پیریدیل)پیرازین

به وسیله ی:

سید محمد ساداتی

دو کمپلکس جدید از جیوه (II) با استفاده از لیگاند ۲،۳،۵،۶-تترا(2-پیریدیل)پیرازین (tppz) سنتز شد. هر دو کمپلکس $[\{\text{HgBr}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$ (1) و $[\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$ (2) به ترتیب از واکنش نمک های HgBr_2 و $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ با (tppz) در حلال های DMSO و متانول تهیه شدند و به وسیله روش های آنالیز عنصری، طیف بینی IR، $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ ، UV-Vis و fluorescence شناسایی شدند. پراش پرتو- X از تک بلور (1) و (2) نشان می دهد که هر دو کمپلکس در گروه فضایی $P2_1/n$ از سیستم مونوکلینیک متبلور می شوند و شامل دو مولکول در سلول واحد می باشند. ابعاد سلول واحد برای کمپلکس (1) برابر $\text{Å } a = 7/990$ (8) $\text{Å } b = 10/506$ (19) $\text{Å } c = 16/864$ (9)° $\beta = 100/90$ و برای (2) برابر $\text{Å } a = 10/605$ (17) $\text{Å } b = 8/605$ (3) $\text{Å } c = 16/873$ (3)° $\beta = 96/35$ می باشد. عدد کوئوردیناسیون برای هر دو کمپلکس پنج و شکل هندسی اطراف Hg^{2+} هرم مربعی انحراف یافته می باشد.

فهرست مطالب

1	فصل اول: مقدمه
2	1-1 جیوه (II)
5	2-1 لیگاندهای هتروسیکل نیتروژن دار سه دندانه
7	3-1 معرفی لیگاند 2,3,5,6-تترا (2-پیریدیل) پیرازین
9	4-1 کمپلکس های فلزی با لیگاندهای چند هسته ای نیتروژن دار
12	5-1 کمپلکس های لیگاند 2,3,5,6-تترا (2-پیریدیل) پیرازین با فلزات واسطه
18	6-1 شیمی ابر مولکولی
21	7-1 مهندسی بلور
21	8-1 هدف از پایان نامه
22	فصل دوم: تجربی
23	1-2 مواد و دستگاه های مورد استفاده
23	1-1-2 مواد مورد استفاده
23	2-1-2 دستگاه های مورد استفاده
24	2-2 روش سنتز کمپلکس $[\text{HgBr}_2(\mu\text{-tppz})]$
24	3-2 نتایج آنالیزها و اطلاعات داده های طیفی کمپلکس $[\text{HgBr}_2(\mu\text{-tppz})]$
25	4-2 روش سنتز کمپلکس $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\mu\text{-tppz})]$
25	5-2 نتایج آنالیزها و اطلاعات داده های طیفی کمپلکس $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\mu\text{-tppz})]$
27	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
28	1-3 سنتز و روش های اولیه شناسایی کمپلکس $[\text{HgBr}_2(\mu\text{-tppz})]$
28	1-1-3 آنالیز عنصری (CHN) و نقطه ذوب کمپلکس $[\text{HgBr}_2(\mu\text{-tppz})]$
29	2-3 بررسی نتایج طیف بینی کمپلکس $[\text{HgBr}_2(\mu\text{-tppz})]$
29	1-2-3 بررسی طیف IR کمپلکس $[\text{HgBr}_2(\mu\text{-tppz})]$
32	2-2-3 بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{HgBr}_2(\mu\text{-tppz})]$
35	3-2-3 بررسی طیف $^{13}\text{C NMR}$ کمپلکس $[\text{HgBr}_2(\mu\text{-tppz})]$
36	4-2-3 بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{HgBr}_2(\mu\text{-tppz})]$
37	5-2-3 بررسی طیف فلورسانس کمپلکس $[\text{HgBr}_2(\mu\text{-tppz})]$
38	3-3 آنالیز پراش پرتو X از تک بلور کمپلکس $[\text{HgBr}_2(\mu\text{-tppz})]$
47	4-3 سنتز و روش های اولیه شناسایی کمپلکس $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\mu\text{-tppz})]$

47	[{Hg(SCN) ₂ } ₂ (μ-tppz)]	و نقطه ذوب کمپلکس	1-4-3
48	[{Hg(SCN) ₂ } ₂ (μ-tppz)]	کمپلکس	5-3
48	[{Hg(SCN) ₂ } ₂ (μ-tppz)]	IR طیف	1-5-3
51	[{Hg(SCN) ₂ } ₂ (μ-tppz)]	¹ H NMR طیف	2-5-3
52	[{Hg(SCN) ₂ } ₂ (μ-tppz)]	¹³ C NMR طیف	3-5-3
53	[{Hg(SCN) ₂ } ₂ (μ-tppz)]	UV-Vis طیف	4-5-3
53	[{Hg(SCN) ₂ } ₂ (μ-tppz)]	فلوئورسانس کمپلکس	5-5-3
54	[{Hg(SCN) ₂ } ₂ (μ-tppz)]	از تک بلور کمپلکس	6-3
62		نتیجه گیری	7-3
63		منابع	
77		پیوست	

فهرست جداول

29	جدول 1-3 نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $[\{\text{HgBr}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
40	جدول 2-3 داده‌های بلوری کمپلکس $[\{\text{HgBr}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
42	جدول 3-3 طول پیوندها (Å) در کمپلکس $[\{\text{HgBr}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
43	جدول 4-3 زاویه‌های پیوندی ($^\circ$) در کمپلکس $[\{\text{HgBr}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
43	جدول 5-3 زاویه‌های پیچشی ($^\circ$) در کمپلکس $[\{\text{HgBr}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
43	جدول 6-3 اطلاعات مربوط به پارامتر τ در کمپلکس $[\{\text{HgBr}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
44	جدول 7-3 برهم‌کنش C-H... π در کمپلکس $[\{\text{HgBr}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
46	جدول 8-3 برهم‌کنش Hg-Br...Cg در کمپلکس $[\{\text{HgBr}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
47	جدول 9-3 نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $[\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
57	جدول 10-3 داده‌های بلوری کمپلکس $[\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
58	جدول 11-3 طول پیوندها (Å) در کمپلکس $[\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
58	جدول 12-3 زاویه‌های پیوندی ($^\circ$) در کمپلکس $[\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
58	جدول 13-3 اطلاعات مربوط به پارامتر τ در کمپلکس $[\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
59	جدول 14-3 زاویه‌های پیچشی ($^\circ$) در کمپلکس $[\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
60	جدول 15-3 برهم‌کنش پیوند هیدروژنی در کمپلکس $[\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$
60	جدول 16-3 برهم‌کنش C-N...Cg(π -Ring) در کمپلکس $[\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$

فهرست شکل‌ها

- شکل 1-1 پلیمری از پیرازین با HgCl_2 3
- شکل 2-1 نمودار انباشتگی پلیمری از پیرازین با HgCl_2 4
- شکل 3-1 پلیمری از پیرازین با HgBr_2 4
- شکل 4-1 دیمری از پیرازین با HgI_2 5
- شکل 5-1 لیگاندهای سه‌دندانه پلی‌آزین 6
- شکل 6-1 ساختار زنجیری پلیمر کوئوردیناسیون یک بعدی فرضی مربوط به لیگاند بیس(سه‌دندانه) تترا(2-)
پیریدیل(پیرازین) 7
- شکل 7-1 انواع شیوه‌های کوئوردیناسیون لیگاند [tppz] 8
- شکل 8-1 شکل‌های بلوری تتراگونال (1) و مونوکلینیک (2) در ترکیب تترا(2-پیریدیل)پیرازین 9
- شکل 9-1 شمای کمپلکس‌های دو هسته‌ای بوسیله لیگاند پل‌ساز PAP 10
- شکل 10-1 مدل‌های کوئوردیناسیون شناخته شده از کمپلکس‌های فلزی با برخی لیگاندهای نیتروژن‌دار چند
دندانه 11
- شکل 11-1 محصول واکنش کمپلکس‌های $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{pph}_3)_2(\text{Me}_2\text{Co})_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_6$) با لیگاندهای tptz،
tppz و bted 13
- شکل 12-1 ساختار بلوری کمپلکس ethylene glycol، $[\{\text{CdCl}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$ 14
- شکل 13-1 ساختار زنجیری کمپلکس $[\{\text{CdCl}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$ 15
- شکل 14-1 ساختار بلوری کمپلکس $[\{\text{ZnCl}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$ 15
- شکل 15-1 ساختار بلوری کمپلکس $[\text{ZnBr}_2(\text{tppz})]$ 16
- شکل 16-1 ساختار بلوری کمپلکس $[\text{Hg}_2(\text{tppz})\text{Cl}_4]$ 17
- شکل 17-1 ساختار زنجیری یک بعدی ناشی از برهم‌کنش‌های ضعیف $\text{Hg}\dots\text{Cl}$ (نقطه چین) 18
- شکل 18-1 برهم‌کنش $\text{C-H}\dots\pi$ (لبه به وجه) 20

شکل 1-19 واحدهای ساختاری استفاده شده در تعیین نردبان‌های ابر مولکولی (a) خطی (b) T-شکل (c) H-	شکل 20
شکل 1-2 شکل ظاهری بلور کمپلکس‌های (a) $[(\text{HgBr}_2)_2(\mu\text{-tppz})]$ (b) $[(\text{Hg}(\text{SCN})_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 26
شکل 1-3 شمای واکنش سنتز کمپلکس $[(\text{HgBr}_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 28
شکل 2-3 طیف IR لیگاند [tppz]	شکل 30
شکل 3-3 طیف IR کمپلکس $[(\text{HgBr}_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 31
شکل 3-4 انواع هیدروژن موجود در لیگاند [tppz]	شکل 32
شکل 3-5 طیف ^1H NMR لیگاند [tppz] در حلال CDCl_3	شکل 33
شکل 3-6 طیف ^1H NMR کمپلکس $[(\text{HgBr}_2)_2(\mu\text{-tppz})]$ در حلال DMSO	شکل 34
شکل 3-7 انواع کربن موجود در لیگاند [tppz]	شکل 35
شکل 3-8 طیف ^{13}C NMR لیگاند [tppz] در حلال CDCl_3	شکل 35
شکل 3-9 طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[(\text{HgBr}_2)_2(\mu\text{-tppz})]$ در حلال DMSO	شکل 36
شکل 3-10 طیف UV-Vis لیگاند [tppz] و کمپلکس $[(\text{HgBr}_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 37
شکل 3-11 طیف فلوروسانس لیگاند [tppz] و کمپلکس $[(\text{HgBr}_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 37
شکل 3-12 ساختار بلوری کمپلکس $[(\text{HgBr}_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 39
شکل 3-13 نمودار انباشتگی کمپلکس $[(\text{HgBr}_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 41
شکل 3-14 نمایش برهم‌کنش $\pi\text{-H}\dots\text{C-H}$ در ساختار بلوری کمپلکس $[(\text{HgBr}_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 44
شکل 3-15 (a) نمایش برهم‌کنش $\text{C-H}\dots\text{Br}$ در ساختار بلوری کمپلکس $[(\text{HgBr}_2)_2(\mu\text{-tppz})]$ (b) تشکیل زنجیر گسترده یک بعدی در راستای محور b ، ناشی از برهم‌کنش‌های ضعیف $\text{C-H}\dots\text{Br}$	شکل 45
شکل 3-16 نمایش برهم‌کنش‌های $\text{Hg-Br}\dots\text{Cg}$ در کمپلکس $[(\text{HgBr}_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 46
شکل 3-17 شمای واکنش سنتز کمپلکس $[(\text{Hg}(\text{SCN})_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 47
شکل 3-18 طیف IR کمپلکس $[(\text{Hg}(\text{SCN})_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 49
شکل 3-19 انواع هیدروژن موجود در کمپلکس $[(\text{Hg}(\text{SCN})_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 50
شکل 3-20 طیف ^1H NMR کمپلکس $[(\text{Hg}(\text{SCN})_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 51
شکل 3-21 طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[(\text{Hg}(\text{SCN})_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 52
شکل 3-22 طیف UV-Vis لیگاند [tppz]، [KSCN] و کمپلکس $[(\text{Hg}(\text{SCN})_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 53
شکل 3-23 طیف فلوروسانس لیگاند [tppz] و کمپلکس $[(\text{Hg}(\text{SCN})_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 54
شکل 3-24 ساختار بلوری کمپلکس $[(\text{Hg}(\text{SCN})_2)_2(\mu\text{-tppz})]$	شکل 56
شکل 3-25 نمودار انباشتگی کمپلکس $[(\text{Hg}(\text{SCN})_2)_2(\mu\text{-tppz})]$ در سلول واحد	شکل 56

شکل 26-3 ساختار بلوری کمپلکس (a) و نمودار انباشتگی (b) کمپلکس $[\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$ با نمایش پیوند هیدروژنی بین مولکولی (به صورت خط بریده) 61

شکل 27-3 نمایش برهم کنش $(\pi\text{-Ring})$ C-N...Cg در ساختار بلوری کمپلکس $[\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$ 62

فصل اول

مقدمه

فصل اول: مقدمه

1-1 جیوه (II)

جیوه به عنوان فلز سمی شایع در طبیعت مطرح است، زیرا به آسانی بوسیله باکتری‌ها در طبیعت به متیل جیوه (II) تبدیل می‌شود، سپس از طریق زنجیره غذایی تجمع زیستی می‌کند [1]. جذب جیوه در بدن انسان سبب آسیب‌های متعددی به سیستم عصبی مرکزی، DNA¹، میتوز² و سیستم غده‌ی درون تراوا³ می‌گردد [2-5]. تمایل شدید جیوه (II) به مولکول‌های زیستی⁴ دارای گوگرد بویژه پروتئین‌های دارای باقیمانده‌ی سیستئین⁵، به جلوگیری یا غیر فعال کردن فعالیت زیستی آنزیم‌های متعددی اشاره دارد [6]. عوامل کی‌لیت‌ساز گوناگون و مناسبی همچون D-پنسیل‌آمین (H₂pen = HSC(CH₃)₂-CH(NH₃)⁺COO⁻) و BAL(2,3-dimercaptopropanol) به طور بالینی در دفع مسمومیت و کاهش کارایی جیوه از سطح پلاسما⁶، مورد استفاده می‌باشند [7]. ترکیبات جیوه (II) کاربردهایی جالب توجه همچون استفاده در صنعت کاغذسازی، رنگ، وسایل آرایشی، نگاهدارنده‌ها، گرماسنج و ترمومتر، فشارسنج، لامپ‌های فلورسنت و باتری‌های جیوه، را به‌طور بالقوه دارا می‌باشند [8].

به‌طور کلی جیوه به سه حالت موجود می‌باشد که عبارت‌اند از: جیوه (فلزی) عنصری (Hg⁰)، جیوه آلی (R-Hg⁺, R-Hg-X); (R = متیل یا فنیل و X = استات) و جیوه معدنی (Hg²⁺ یا Hg⁺). جیوه عنصری، درخشان، نقره‌ای، فرار، بدون بو و رایحه بوده و معمولاً برای استخراج طلا از ترکیبات طبیعی آن استفاده می‌شود. هنگامی که جیوه با کربن ترکیب می‌شود به آن جیوه آلی، اطلاق می‌گردد. متیل جیوه یک ترکیب معمول از جیوه آلی است. جیوه معدنی به ترکیبی گفته می‌شود که در آن جیوه با مواد بدون کربن ترکیب شده است. نمک‌های جیوه مذکور، به طور معمول پودرهای سفید رنگ یا بلورین هستند. این ترکیب‌ها سابقاً در

¹Deoxyribonucleic acid

²Mitosis

³Endocrine system

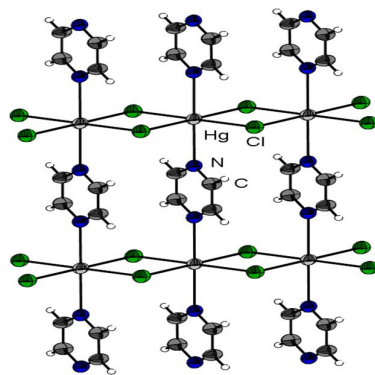
⁴Biomolecules

⁵Cysteine

⁶Plasma

داروسازی و نیز در درمان بیماران در کشورهای آسیایی مورد استفاده قرار می‌گرفتند [9-11]. کاتیون دو ظرفیتی جیوه، اعداد کوئوردیناسیون متفاوت داشته و می‌تواند به لیگاندها متصل شود و ترکیب‌هایی با الگوهای کوئوردیناسیون جدید ایجاد کند. رایج‌ترین غالب‌های کوئوردیناسیون ترکیبات جیوه، چهار کوئوردینه با هندسه‌ی چهاروجهی [12-15] و شش کوئوردینه با هندسه هشت وجهی می‌باشد [16]. همچنین شیوه‌ی پنج کوئوردینه جیوه (II) با هندسه دو هرمی مثلثی نیز پیش از این گزارش شده است. علاوه بر این، قطبش بالای یون جیوه (II)، تمایل ویژه این عنصر به لیگاندهای دهنده نیتروژن دار صلب را نشان می‌دهد. یون جیوه (II) با واحدهای سازنده‌ی چند دندانه‌ای شامل نیتروژن دهنده، که شامل یک، دو و سه بعد می‌باشند، انواع متفاوتی از ساختارهای ابرمولکولی^۱ محتمل را ایجاد می‌کند [17]. کمپلکس‌های جیوه (II) به علت دارا بودن ساختارهای متنوع و خواص نوری جالب توجه همچون فوتولومینسانس و خواص نوری غیر خطی^۲، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [18].

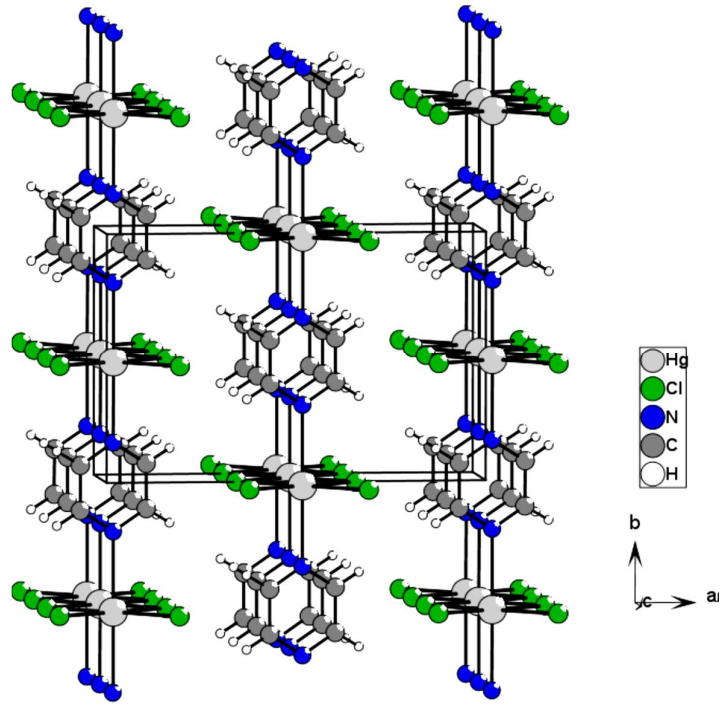
یکی از انواع لیگاندهای نیتروژن دار، پیرازین می‌باشد که با نمک‌های مختلف جیوه ($HgBr_2$) یکی از انواع لیگاندهای نیتروژن دار، پیرازین می‌باشد که با نمک‌های مختلف جیوه (HgI_2 , $HgCl_2$) واکنش داده و به صورت ترکیبات گوناگون گزارش شده است که توصیف مختصری از آن در زیر آمده است. در پلیمر کوئوردیناسیونی حاصل از $HgCl_2$ ، پیرازین به اتم-های جیوه متصل است و اتم‌های هالوژن به صورت پل عمل کرده‌اند و ساختار پلیمری دو بعدی حاصل گردیده است (شکل 1-1 و 2-1).



شکل 1-1 پلیمری از پیرازین با $HgCl_2$ [19].

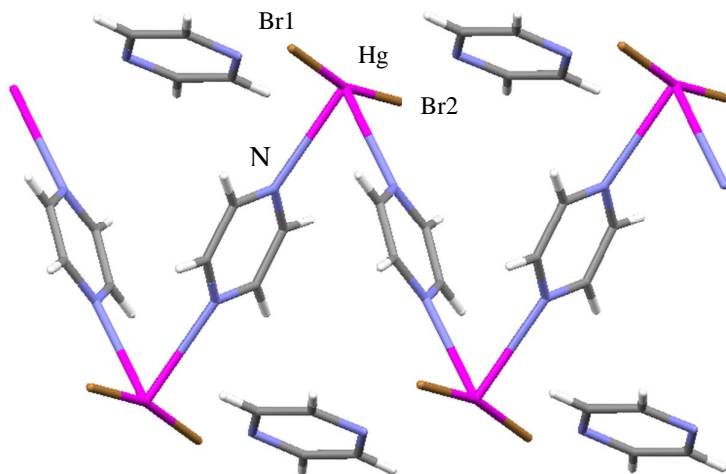
¹ Supramolecular

² Nonlinear Optical (NLO)



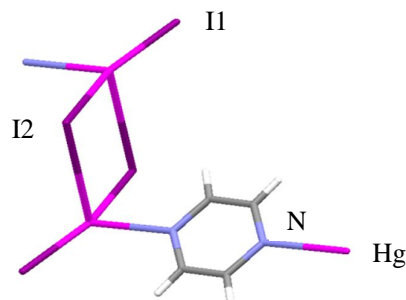
شکل 1-2 نمودار انباشتگی پلیمری از پیرازین با HgCl_2 [19].

برخلاف ترکیب ساختاری حاصل از HgCl_2 ، هالوژن‌ها در ساختار حاصل از HgBr_2 به عنوان پل عمل نکرده‌اند و اتم‌های نیتروژن به اتم جیوه متصل شده‌اند (شکل 1-3).



شکل 1-3 پلیمری از پیرازین با HgBr_2 [20].

از سوی دیگر، در ترکیب حاصل از HgI_2 اتم‌های نیتروژن پیرازین به دو اتم جیوه متصل است (شکل 1-4).



شکل 1-4 دیمری از پیرازین با HgI_2 [21].

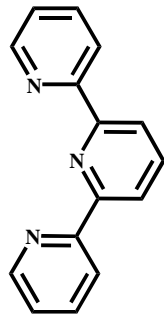
به طور کلی کمپلکس‌های جیوه با لیگاندهای انعطاف‌پذیر یا صلب بیس (پیریدیل) به علت ساختارهای کمیاب [22] و خواص جالب توجه [23-25] به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در این کمپلکس‌ها، یون جیوه (II) (بسته به هندسه‌ی لیگاند و شرایط واکنش) گستره‌ای از ساختارهای کوئوردیناسیون همچون مسطح مثلثی، مسطح مربعی، هشت وجهی و چهار وجهی را نشان می‌دهد.

2-1 لیگاندهای هتروسیکل نیتروژن دار سه‌دندانه

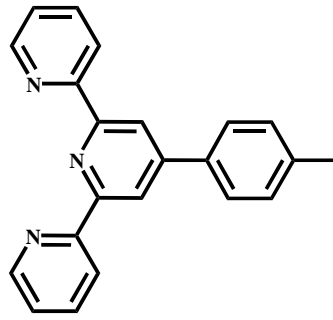
لیگاندهای سه‌دندانه، امکان کنترل شیمی فضایی¹ کمپلکس‌های فلزی هشت‌وجهی را فراهم می‌آورند. زمانی که یک لیگاند سه‌دندانه متقارن² به یون فلزی کوئوردینه می‌شود، فقط امکان یک ایزومر فضایی وجود دارد. اگر لیگاندهای پلساز سه‌دندانه‌ی متقارن در ساخت سیستم‌های چند فلزی استفاده شود، فقط امکان یک ایزومر برای همه سیستم‌های چند فلزی وجود دارد. از آنجا که فاصله‌ی فلز-فلز و خواص فوتوفیزیکی در کمپلکس به نوع کوئوردیناسیون لیگاندها بستگی دارد سیستم‌های پلساز سه‌دندانه برتری‌های متعددی نسبت به سیستم‌های پلساز دو دندانه خواهند داشت [43,44]. تعدادی از انواع لیگاندهای پلساز پلی‌آزین سه‌دندانه مورد بررسی قرار گرفته‌اند. شکل 1-5 ساختار برخی از این لیگاندهای سه‌دندانه که در سنتز کمپلکس‌های چند فلزی استفاده شده‌اند را نشان می‌دهد.

¹ Stereochemistry

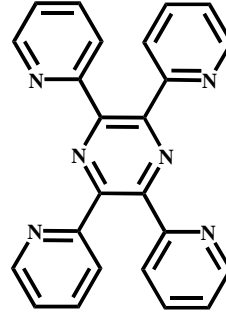
² Symmetric



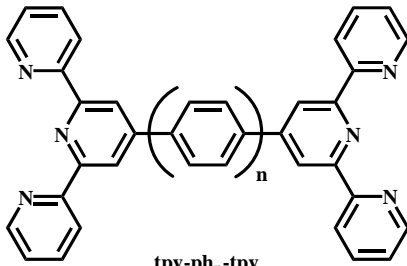
tpy



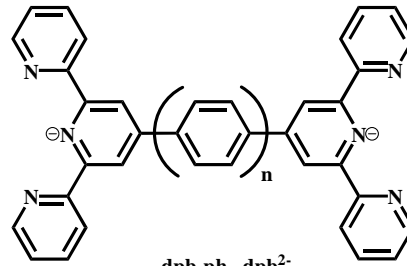
ttpy



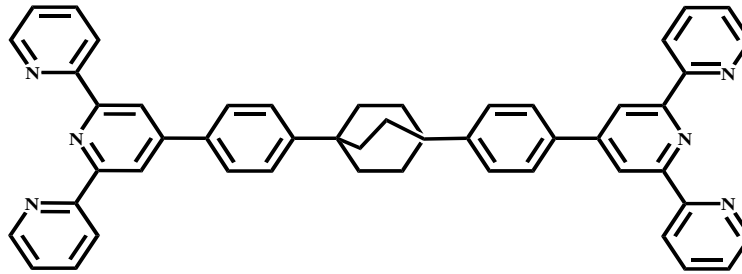
tppz



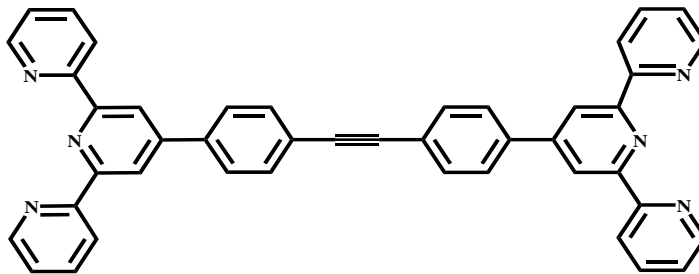
tpy-ph_n-tpy



dpb-ph_n-dpb²⁻



tpy-ph-bco-ph-tpy

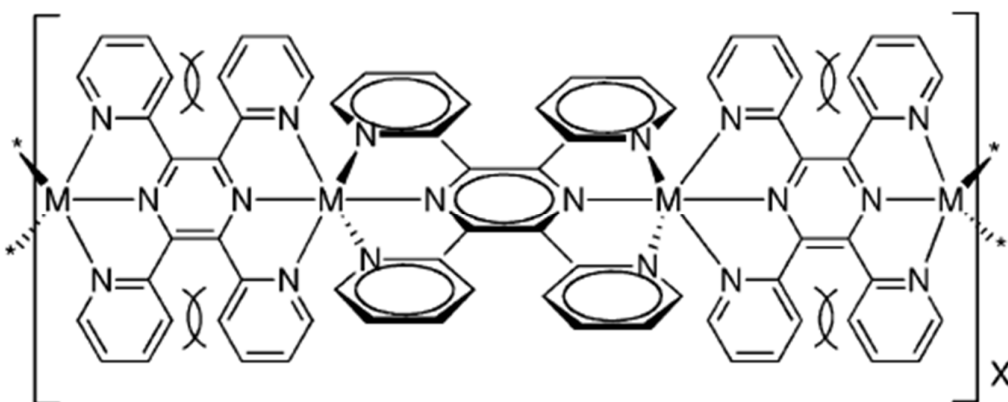


tpy-ph_n-eth_n-ph_n-tpy

شکل 5-1 لیگاندهای سه‌دندانه پلی‌آزین [45].

3-1 معرفی لیگاند 2,3,5,6-تترا(2-پیریدیل)پیرازین

هتروسیکل چند حلقه‌ای تترا(2-پیریدیل)پیرازین¹ [tppz] اولین بار در سال 1959 بوسیله گودوین² و لاینز³ گزارش شد. این ترکیب در ابتدا همچون ترپیریدین در نظر گرفته شد، با این فرض که توانایی تشکیل ساختمان زنجیری (شکل 1-6) را دارا می‌باشد [46]. در ابتدا فرض شده بود که در هر مورد [tppz] به عنوان لیگاند سه دندانه در یک انتها عمل می‌کند و سه نیتروژن باقیمانده در سمت دیگر غیر کوئوردینه می‌باشند. ناتوانی [tppz] برای پل زدن میان دو اتم فلزی، با استفاده از مدل‌های ساده‌ای توصیف شده بود که تأکیدی بر ممانعت فضایی ناشی از اتم‌های مربوط به حلقه‌های پیریدینی مسطح در این ساختار، داشتند (شکل 1-6).



شکل 1-6 ساختار زنجیری پلیمر کوئوردیناسیون یک بعدی فرضی مربوط به لیگاند بیس(سه دندانه) تترا(2-پیریدیل)پیرازین [46].

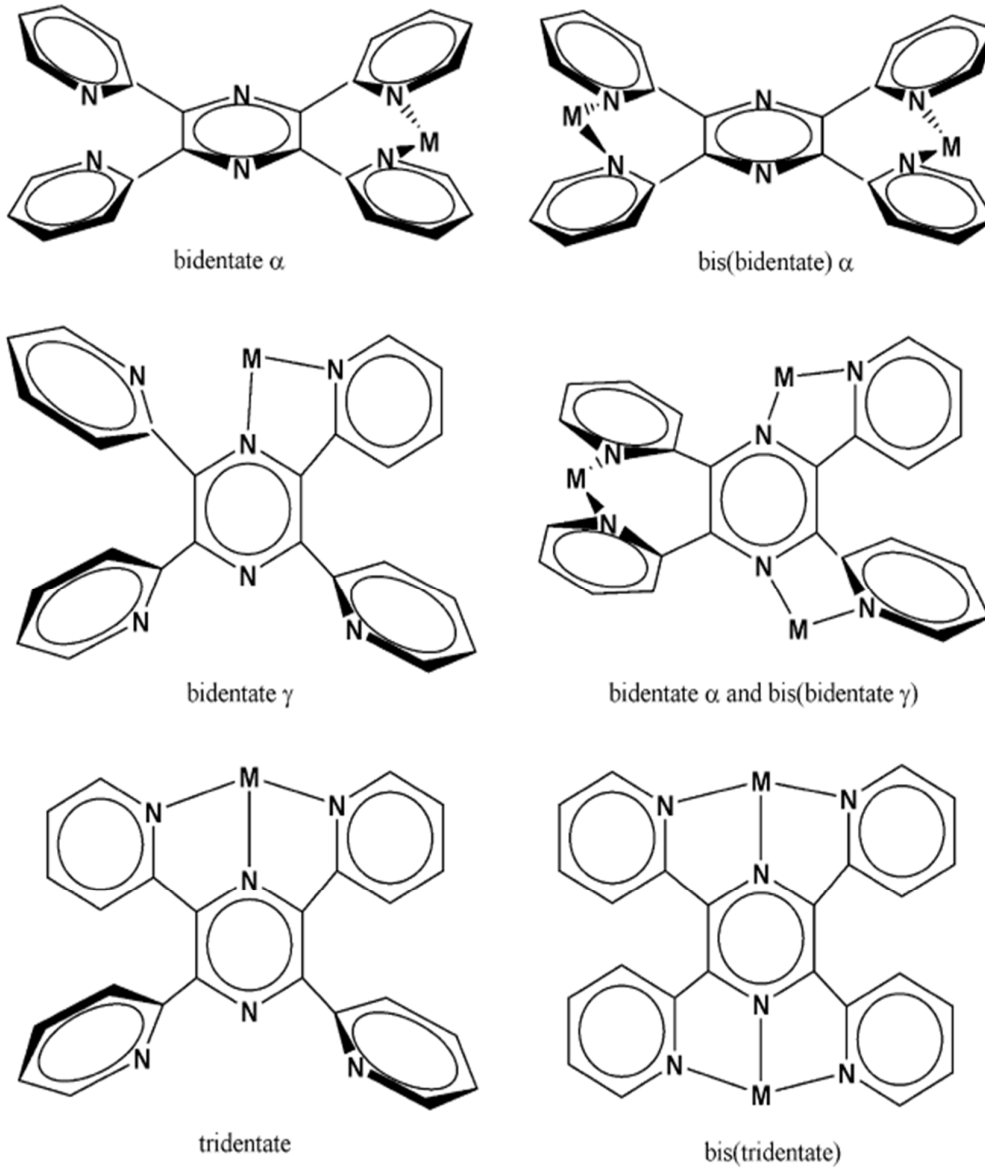
با اینکه مشکلات فضایی اتم‌ها در گزارشات اخیر مورد ملاحظه بود، اما به زودی ثابت شد که [tppz] می‌تواند به عنوان لیگاند بیس(سه دندانه) بین مرکزهای فلزی یکسان یا متفاوت عمل کند [47]. لیگاند هتروسیکل [tppz]، شامل شش اتم نیتروژن کوئوردینه شونده است که این شش اتم نیتروژن می‌توانند به عنوان باز لوئیس عمل کنند [48]. چهار نیتروژن مربوط به حلقه‌های پیریدیل نسبت به دو اتم نیتروژن دیگر (نیتروژن‌های پیرازین)، دارای تحرک بیشتر می‌باشند، در نتیجه منجر به مدل‌های کوئوردیناسیون متنوع می‌شوند. تاکنون شیوه‌های

¹ 2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl)pyrazine

² Goodwin

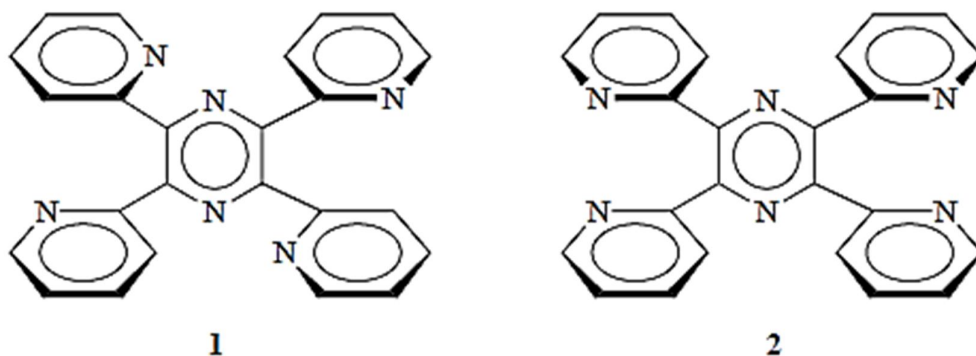
³ Lyons

کوئوردیناسیون متنوعی برای [tppz] معرفی شده است. از میان این مدل‌ها، مدل سه دندانه فراوان‌تر است (شکل 7-1) [49].



شکل 7-1 انواع شیوه‌های کوئوردیناسیون لیگاند [tppz] [49].

لیگاند تترا(2-پیریدیل)پیرازین دارای دو شکل پلی مورفیک¹ مجزا می باشد و تبلور در گروه- های فضایی تتراگونال² (1) یا مونوکلینیک³ (2)، به سیستم حلال مورد استفاده، هنگام رشد کریستال بستگی دارد (شکل 1-8). تفاوت اصلی این دو شکل مربوط به چرخش حلقه های پیریدیل با توجه به اتم های نیتروژن پیرازین است. اگر چه هر یک از شکل های مولکول [tppz] دارای تقارن بلوری C_2 می باشد، فرم تتراگونال، با استفاده از اتم های نیتروژن حلقه های پیریدیل مجاور که در طرف یکسانی از صفحه حلقه پیرازین قرار دارد، کانفورماسیون endo, exo را به خود اختصاص داده است. در حالی که فرم مونوکلینیک، از طریق اتم های نیتروژن حلقه های پیریدیل مجاور که در سمت مخالف از صفحه حلقه پیرازین قرار دارند، کانفورماسیون endo, endo را تشکیل می دهد [50].



شکل 1-8 شکل های بلوری تتراگونال (1) و مونوکلینیک (2) در ترکیب تترا(2-پیریدیل)پیرازین [50].

به طور کلی نقش [tppz] به عنوان واحد ساختاری، در ساخت جامدهای گسترده و همچنین به دلیل خواص الکتریکی و مغناطیسی، بسیار جالب توجه است.

4-1 کمپلکس های فلزی با لیگاندهای چند هسته ای نیتروژن دار

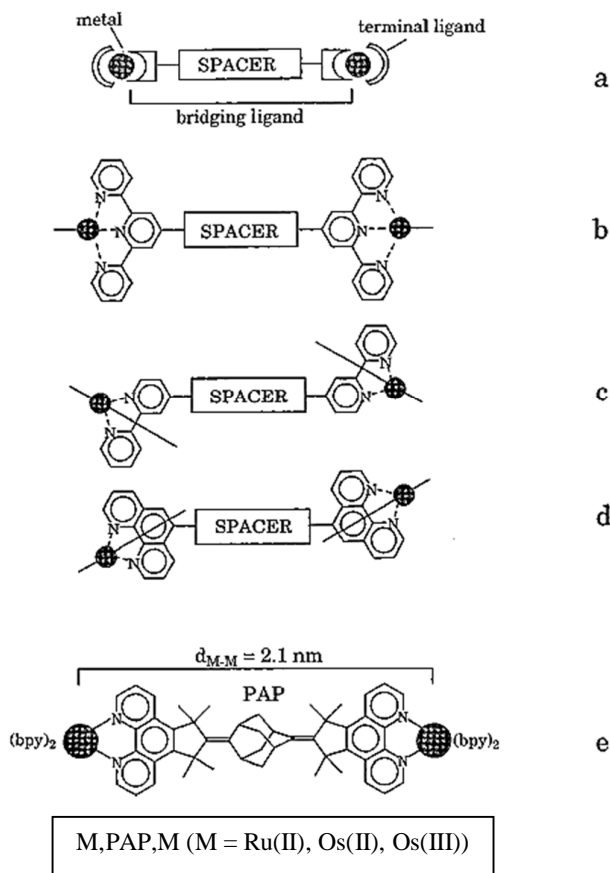
کمپلکس های فلزی چند هسته ای ترکیباتی می باشند که بوسیله لیگاندهای پل ساز به هم متصل شده اند. نقش لیگاندهای پل ساز به دلایل زیر با اهمیت می باشد (1-9):

¹ Polymorphic

² Tetragonal

³ Monoclinic

1. مشارکت مکان‌های کوئوردینه شونده لیگاندها در تعیین خواص اسپکتروسکوپی و اکسایش-کاهش بخش‌های فعال فلزی.
2. لیگاند spacer (شکل 1-8) و ارتباط بین spacer و مکان‌های کوئوردینه شونده، تعیین کننده ساختار سیستم‌های ابر مولکولی می‌باشند.
3. ماهیت شیمیایی لیگاند پل‌ساز، ارتباط الکترونیکی بین بخش‌های فلزی را کنترل می‌کند [51].



شکل 1-9 شمای کمپلکس‌های دو هسته‌ای بوسیله لیگاند پل‌ساز PAP [51].

کمپلکس‌های فلزی چند هسته‌ای دارای لیگاندهای هتروسیکل نیتروژن‌دار آروماتیک (به عنوان لیگاندهای پل‌ساز)، برای استفاده در القا نوری الکترون واکنشگرهای استخراج [52] و واکنش‌های مخصوص کاتالیزوری [53] مطلوب می‌باشند. برای مثال، لیگاندهای ۲،۴،۶-تریس(۲-پیریدیل)-۱،۳،۵-تری‌آزین (tptz) و ۱،۴-بیس(۲،۲':۶،۶'-تریپیریدین-۴-ایل) بنزن