

الله أكبر

01/10/1971

99119

۱۷/۱/۱۳۸۷
۱۷/۱/۱۳



دانشگاه تربیت معلم تهران
دانشکده شیمی

پایان نامه
برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
رشته شیمی (گرایش آلی)

عنوان:

سنتز و شناسایی چند لیگاند سه پایه ای جدید و کمپلکس های فلزی آنها



استاد راهنما:
دکتر کتایون مرجانی

۱۳۸۷ / ۱۵ / ۱۵

استاد مشاور:
دکتر محمود شریفی مقدم

نگارش:
لیلا محمدی

تیر ماه ۱۳۸۷

۹۹۷۱۹

تقدیم به

پدر و مادرم

روحشان شاد

و برادر عزیزم

که با محبت های خود سختی راه را
برایم هموار کرد

سپاس خداوند یکتا و آفریدگار توانا را که همه خوبی ها از اوست و بزرگی سزاوار اوست. اکنون که به لطف و عنایت پروردگار یکتا و مساعدت اساتید ارجمند موفق به گردآوری، تدوین و تنظیم این پایان نامه گشتم وظیفه خود می دانم که نهایت سپاسگزاری را از آنان به عمل آورم.

استاد بزرگوار، سرکار خانم دکتر کتایون مرجانی که راهنمایی این پایان نامه را به عهده داشتند و از محضر ایشان کسب علم نموده ام. استاد ارجمند، جناب آقای دکتر محمود شریفی مقدم که سمت مشاوره این پایان نامه را به عهده داشتند.

اساتید گرامی، جناب آقای دکتر بیگدلی و سرکار خانم دکتر محمدی که زحمت داوری این پایان نامه را به عهده داشتند.

جناب آقای دکتر بیرقی ریاست محترم دانشکده شیمی و کارکنان محترم دانشکده شیمی و دوستان عزیزم که در انجام این پروژه مرا یاری کردند.

لیگاند های سه پایه ای بر پایه ترکیب های هترو سیکل نیتروژن دار جایگاه بسیار مهمی در شیمی فلزهای واسطه دارند، به طوریکه به راحتی ظرفیت کوئوردیناسیون فلز- نیتروژن را دارا می باشند. لیگاند سه پایه تریس (۲- پیریدیل) متیل آمین (tpm) یک لیگاند چند منظوره است که سه شکل کوئوردیناسیونی متفاوت دو پایه ای (3Py) و سه پایه ای (NH₂, 2Py) و دو پایه ای (NH₂, Py) را ارائه می دهد.

در این پژوهش سنتز لیگاند tpm و مشتق های آن و نیز کمپلکس های آنها مورد بررسی قرار گرفته است. مشتق سازی از طریق عامل آمین انجام شده است.

از واکنش tpm با ترکیب های ۵،۳ - دی نیترو بنزوئیل کلرید ، ۲-کلرو استیل کلرید، آنتراسن-۱۰،۹-دی کربالدهید، ۵-برمو-۲-هیدروکسی بنزالدهید به ترتیب لیگاند های ۵،۳ - دی نیترو-N- [تریس(۲-پیریدیل) متیل] بنزآمید (۲) ، ۲-کلرو-N- [تریس(۲-پیریدیل) متیل] استامید (۵) ، ۹- [تریس(۲-پیریدیل) متیل ایمینو] متیل [آنتراسن-۱۰-کربالدهید (۶) ، ۴-برمو-۲- [تریس(۲-پیریدیل) متیل ایمینو] متیل فنل (۷) سنتز شدند.

تئوری

فصل اول : لیگاندهای سه پایه ای تریس (۲- پیریدیل)

۱	مقدمه
۵	۱-۱. لیگاندهای تریس (۲-پیریدیل) متیل آمین و مشتق های آن
۸	۱-۲. حالت های متفاوت کوئوردینه شدن
۸	۱-۲-۱. کوئوردینه شدن از راه سه حلقه پیریدین
۱۲	۱-۲-۲. کوئوردینه شدن از راه دو حلقه پیریدین و اتم نیتروژن آمین
۱۳	۱-۲-۳. کوئوردینه شدن از راه یک حلقه پیریدین و اتم نیتروژن آمین
۱۷	۱-۳. مشخصات طیف های UV و IR این نوع کمپلکس ها
۱۹	۱-۴. ۳و۵-دی نیترو-N- (تری ۲-پیریدیل متیل) بنزآمید

فصل دوم : کمپلکس های فلزی و کاربرد بیولوژیکی آنها

۲۴	مقدمه (بیو شیمی معدنی)
۲۴	۲-۱. نقش عمومی یون های فلزی در بیولوژی
۲۸	۲-۲. آنزیم های فلزدار
۳۱	۲-۳. انواع لیگاندهای بیولوژیکی
۳۳	۲-۴. مس
۳۴	۲-۴-۱. پروتئین های حاوی مس مکمل آهن بیولوژیکی
۳۵	۲-۴-۲. چند اختلال پاتولوژی مرتبط با مس
۴۰	۲-۴-۳. داروهای مس
۴۱	۲-۵. یون مس
۴۲	۲-۵-۱. پروتئین های مس نوع I ، پروتئین های (blue - copper)

۴۳	۲-۵-۲. پروتئین های مس نوع II
۴۳	۲-۵-۳. پروتئین های نوع III
۴۵	۲-۶. فلز روی (Zn)
۴۸	۲-۷. آهن در سیستم های بیولوژیکی
۴۹	۲-۷-۱. پروتئین های آهن (بدون - هم)
۵۰	۲-۷-۲. پروتئین ها و آنزیم های (هم)
۵۱	۲-۷-۳. پروتئین های آهن - سولفور
۵۱	۲-۷-۴. داروهای آهن

فصل سوم : گیرنده های سه پایه

۵۳	گیرنده های سه پایه ای برای سنسور های کاتیونی و آنیونی
۵۴	۳-۱. شناسایی کاتیون ها
۶۰	۳-۲. شناسایی آنیون ها

فصل چهارم: بخش تجربی

۶۶	۴-۱. مواد و روش های مورد استفاده در انجام واکنش ها و شناسایی فرآورده ها
۶۶	۴-۲. تکنیک دستگاه خلاء
۶۹	۴-۳. خشک کردن حلال ها
۷۱	۴-۴. روش نو بلور کردن
۷۱	۴-۵. روش عملی انجام آزمایش ها
۷۴	۴-۵-۱. تهیه لیگاند تریس (۲- پیریدیل) متیل آمین
۷۵	۴-۵-۲. تهیه لیگاند ۳،۵- دی نیترو- N- (تری (۲- پیریدیل) متیل) بنز آمید
۷۶	۴-۵-۳. تهیه لیگاند ۳،۵- دی آمینو- N- (تری (۲- پیریدیل) متیل) بنز آمید
۷۷	۴-۵-۴. تهیه لیگاند ۳- آمینو- ۵- نیترو- N- (تری (۲- پیریدیل) متیل) بنز آمید

۷۸	۵-۵-۴. تهیه لیگاند ۲-کلرو-N- [تریس (۲-پیریدیل)متیل] استامید
۷۹	۶-۵-۴. تهیه لیگاند ۹- { [تری (۲-پیریدیل) متیل ایمینو]متیل } آنتراسن-۱۰- کربالدهید
۸۰	۷-۵-۴. تهیه لیگاند ۴-برمو-۲- [تریس (۲-پیریدیل)متیل ایمینو]متیل فنل
۸۱	۸-۵-۴. تهیه کمپلکس $[Fe(SO_4)(Dinitro)].3H_2O$
۸۱	۹-۵-۴. تهیه کمپلکس $[Zn(NO_3)_2(Dinitro)].2H_2O$

فصل پنجم بحث و نتیجه گیری

۸۴	۱-۵. بررسی لیگاند تریس (۲-پیریدیل) متیل آمین
۸۵	۲-۵. بررسی لیگاند ۳،۵- دی نیترو-N- (تریس (۲-پیریدیل)متیل)بنز آمید
۸۹	۳-۵. بررسی لیگاند ۳،۵- دی آمینو-N- (تریس (۲-پیریدیل)متیل)بنز آمید
۹۰	۴-۵. بررسی لیگاند ۳-آمینو-۵-نیترو-N- (تریس (۲-پیریدیل)متیل)بنز آمید
۹۰	۵-۵. بررسی لیگاند ۲-کلرو-N- [تریس (۲-پیریدیل)متیل] استامید
۹۲	۶-۵. بررسی لیگاند ۹- { [تری (۲-پیریدیل) متیل ایمینو]متیل } آنتراسن-۱۰- کربالدهید
۹۳	۷-۵. بررسی لیگاند ۴-برمو-۲- [تریس (۲-پیریدیل)متیل ایمینو]متیل فنل
۹۶	۸-۵. بررسی کمپلکس ها

۹۸	منابع
۱۰۴	طیف ها

فصل اول

لیگاند های سه پایه ای تریس

(۲- پیریدیل)

مقدمه

در ابتدا لیگاند های سه پایه ای تریس (۲- پیریدیل) که در آنها اتمهای نیتروژن - فسفر- آرسنیک و کربن به صورت اتم های پل ساز هستند، مورد بررسی قرار می گیرند.

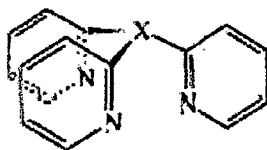
لیگاند های کی لیتی سه پایه ای هم در شیمی کوئوردینا سیونی و هم در شیمی آلی فلزی مورد توجه هستند. در ۲۰ سال گذشته ، صدها گزارش از کمپلکس های فلزی که شامل لیگاند های سه پایه هستند، منتشر شده که اکثریت آنها شامل لیگاند های پلی پیرازولیل برات می باشند که بیشتر روی لیگاند های شامل پیرازول متمرکز شده بودند. در اینجا لیگاند های سه پایه ای بر پایه پیریدین ، به ویژه لیگاند های سه پایه تریس(۲-پیریدیل) مورد بررسی قرار می گیرد که کوئوردینا سیون آنها به صورت وجهی با یک فلز مرکزی از راه نیتروژن های پیریدین انجام می پذیرد. چندین تفاوت مشخص بین لیگاند های تریس (پیرازولیل) و تریس (پیریدیل) های سه پایه وجود دارد:

۱- بیشتر لیگاند های سه پایه ای تریس(پیریدیل) خنثی هستند در صورتیکه تریس(پیرازولیل)- برات ، تک آنیونی است.

۲- مقدار PK_a اسید های مزدوج پیرازول (BH^+)، ۲/۴۸ و پیریدین ۵/۲۵ است که تفاوت زیاد بیانگر اینست که پیریدین یک لیگاند σ دهنده و اسید π بهتری نسبت به پیرازول است [۱].

بنابراین کمپلکس های فلزهای واسطه دارای لیگاند سه پایه تریس(پیریدیل)، تفاوت مشخصی در ویژه گی هایی مانند : بار کلی، حلالیت، اکسایش و کاهش با کمپلکس های مشابه شان که شامل لیگاند های سه پایه ای تریس(پیرازول) می باشند، دارند. در سال ۱۹۷۰ ویژه گی های کوئوردینا سیونی کی لیتی شامل گروه های فاقد یا جزئی مزدوج گروه های ۲-پیریدیل مانند tpN، گزارش شده که بر خلاف لیگاندهای phen و tripy، لیگاند های پیریدین -N- پل دار، انعطاف پذیر هستند و حلقه های کی لیتی ۶- عضوی با کمترین انحراف از وضع هندسی

هشت وجهی ایده آل تشکیل می دهند [۲]. روش های اولیه سنتز لیگاندهای سه پایه ای با نیتروژن سرپل (توسط ویبات^۱ و لباستید^۲ در سال ۱۹۳۳) [۳] و فسفر سرپل (مان^۳ و دیویس^۴ - ۱۹۴۴) [۴] و اتم کربن سرپل (لوین^۵ - ۱۹۵۶) [۵] در زیر آمده است.



X	Ligand
CH	tpm
COH	tpmOH
N	tpN
P	tpP
As	tpAs

لیگاند های سه پایه ای تریس (۲- پیریدیل)

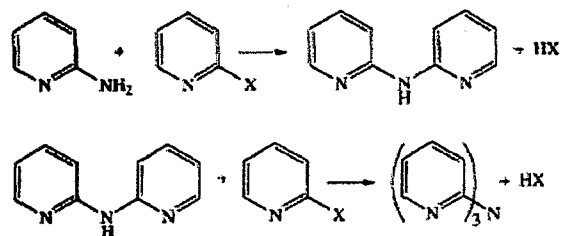
1-Wibaut

2-Labastide

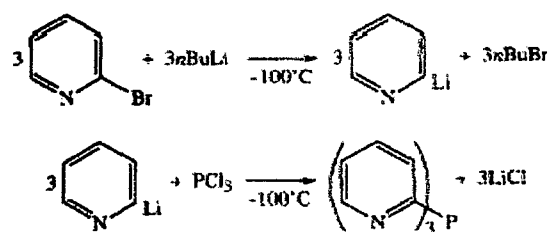
3-Mann

4-Davies

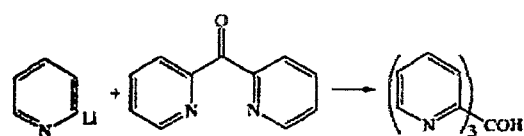
5-Levine



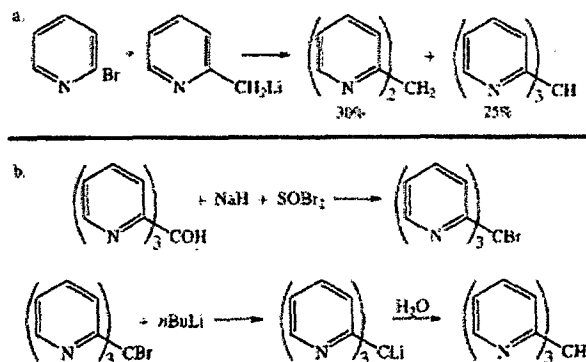
سنتز tpN



سنتز tpP



سنتز tpMOH

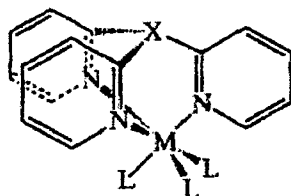


سنتز tpM

a. توسط لوین- b. سنتز اصلاح شده وایت^۱ و فال^۲

واکنش ۲-پیکولیل لیتیم با ۲- برم پیریدین، فرآورده بیس و تریس (۲- پیریدیل) متان را با بازده ۳۰٪ و ۲۵٪ داده است. در روش b بازده واکنش ۵۰٪ است.

در این ترکیب ها با تغییر استخلاف های سر پل ، ویژه گی هایی مانند حلالیت، بار کلی کمپلکس و حالت های پتانسیلی وابسته ، تغییر می کند. ساختار بلوری این لیگاندهای سه پایه در سال های ۱۹۸۸ و ۱۹۹۰ منتشر شده است. کوئوردیناسیون لیگاندهای سه پایه تریس (۲- پیریدیل) با مرکزهای فلزهای واسطه به صورت وجهی و تشکیل ساختار هشت وجهی است [۶] (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ ساختار پایه هشت وجهی کمپلکس های فلزهای واسطه دارای یک لیگاند سه پایه تریس (۲-پیریدیل)

1-White

2-Falle

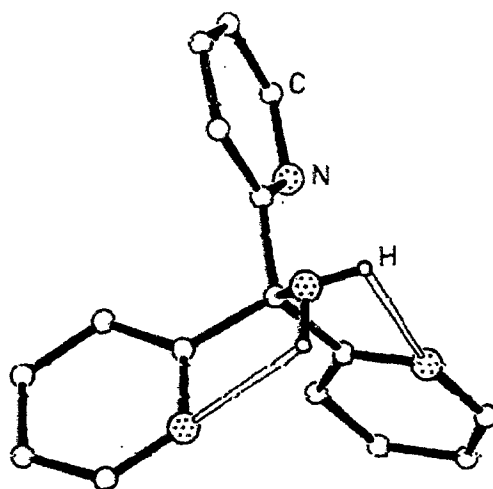
۱-۱. لیگاندهای تریس (۲-پیریدیل) متیل آمین و مشتق های آن

همان گونه که ذکر شد لیگاندهای سه پایه ای بر پایه هتروسیکل نیتروژن دار، جایگاه بسیار مهمی در شیمی فلزهای واسطه دارند، به طوریکه به آسانی به فلز از راه نیتروژن کوئوردینه می شوند. این نوع لیگاندها را می توان به دو دسته تقسیم کرد:

- ۱- لیگاندهایی که در آنها بازوهای سه پایه شان از راه گروه متیلن به یک گروه عاملی آمین نوع سوم ارتباط دارد که معمولا به طور معمولی در کوئوردیناسیون شرکت می کنند.
- ۲- لیگاندهایی که در آنها اتم اتصال دهنده مرکزی به علت شیمیایی و هندسی در کوئوردیناسیون به فلز، شرکت نمی کند.

یک مثال از دسته اول، تریس (۲-پیریدیل) متیل آمین (tpm) و مشتق های آن است که کمپلکس های مس آن به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته اند [۷-۸]. در صورتیکه لیگاندهای دسته دوم به وسیله ساختار $(2py)_3X$ معرفی می شوند که در آن $2py=2pyridyl$ و $X=CH, CHO, N, P, PO$ است. توجه ما در این حیطه به دسته مهم بیولوژیکی یعنی مرکزهای مس نوع ۲ در آنزیم ها معطوف می شود. بسیاری از این لیگاندها امکان مشتق سازی گروه عاملی سر پل را دارند. به عنوان مثال لواجر^۱ و همکارانش توانستند به وسیله مشتق سازی عامل الکلی لیگاند کریبینول $(2-NC_5H_4)_3COH$ را به یک بستر پلی مری ارتباط دهند [۹]. اتصال بعدی با آهن، ترکیبی را به دست می دهد که کاتالیزگر موثر و کارآمدی برای متانولیز استایرن اکسید می باشد.

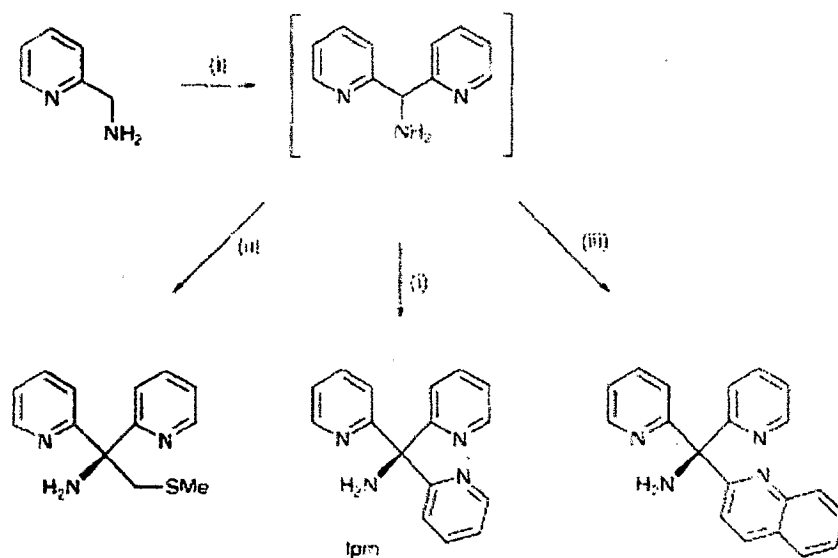
ساختار بلوری tpm در شکل (۲-۱) نشان داده شده است [۱۰]. نکته مهم در ساختار، پیوند هیدروژنی درون مولکولی میان اتم های هیدروژن آمینو با دو حلقه پیریدینی است. (میانگین طول پیوند $H---N$, 2.32 \AA می باشد). نیتروژن پیریدین باقیمانده دور از عامل آمینی جهت گیری کرده و هر حلقه پیریدینی به وسیله چرخش پیوندهای C (۲- پیریدین -C-N آمینی) به طور میانگین به مقدار $34(5)^\circ$ از حالت مسطح خارج شده و شکل هندسی پروانه ای را به خود می گیرد.



شکل (۲-۱) ساختار بلوری tpm

فلزدار کردن ۲- آمینو متیل پیریدین با بوتیل لیتیم به دنبال واکنش فرآورده حاصل با ۲- کلروپیریدین منجر به تهیه مستقیم tpm با بازده ۶۰٪ می شود و به وسیله تغییر شرایط واکنش، می توان ۱،۱- بیس (۲-پیریدیل)متیل آمین را تهیه کرد. همچنین می توان از این لیگاند، ترکیب

های متفاوتی مانند او ۱ بیس (۲-پیریدیل)-۱- (۲-کوئینولیل) متیل آمین و ۲ متیل سولفانیل- او ۱ بیس (۲-پیریدیل) اتیل آمین را فراهم آورد شکل (۳-۱).



شکل (۳-۱)

لیگاند tpm یک لیگاند سه پایه ای چند منظوره است که سه حالت کوئوردیناسیون متفاوت ارائه

می دهد:

۱- سه پایه ای (3Py) ۲- سه پایه ای (NH₂, 2Py) ۳- دوپایه ای (NH₂, Py).

همچنین این لیگاند قابل تبدیل به لیگاندهای متنوع سه پایه ای دیگر می باشد که در بخش های

دیگر به آنها پرداخته می شود.

۲-۱. حالت های متفاوت کوئوردینه شدن

۱-۲-۱. کوئوردینه شدن از راه سه حلقه پیریدین

حالت اول کوئوردیناسیون tpm (سه پایه ای (3Py))، به وسیله کمپلکس (۱) $[Cu(SO_4)(tpm)(H_2O)].3H_2O$ شکل (۱-۴) توضیح داده می شود [۱۱]. در این کمپلکس tpm به عنوان یک لیگاند سه پایه ای است و از راه سه اتم نیتروژن پیریدین به فلز کوئوردینه شده است. این کمپلکس ساختار هندسی هرمی مربع القاعده واپیچیده دارد و یک آب کوئوردینه نشده دارد که در موقعیت ششم هندسه هشت ضلعی قرار می گیرد. در ساختار این بلورها، واحدهای Cu-tpm لایه های شبکه های پیوند هیدروژنی را پل می زنند.

مولکول آب کوئوردینه ، O(5) ، و لیگاند سولفات بخشی از یک لایه پیوند هیدروژنی می باشد و گروه آمین tpm با لایه بعدی ارتباط برقرار می کند. در هر لایه شبکه های متناوبی وجود دارد که یا شامل بخش های اصلی سولفات نامنظم و مولکول های حلال یا بخش های فرعی می باشد.

شکل (۱-۵) کمپلکس های $[Cu(SO_4)(L)(H_2O)].n H_2O$ (۲) L=bpqa (۳)

L=bpn، ساختاری مشابه با کمپلکس (۱) دارند، در کمپلکس برمید $[CuBr_2(tpm)]$ نیز ، tpm

در این فرم کوئوردیناسیون سهیم است [۱۲].

جدول ۱-۱ تعدادی از کمپلکس های ساخته شده با لیگاند tpm را نشان می دهد.

Complex	Colour	$\Lambda_{30}^{25} / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Analysis (%)		
			C	H	N
1 $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(tpm)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Blue	15 (MeCN + 20% water)	40.1 (40.4)	4.2 (4.2)	11.6 (11.8)
2 $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(bpm)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dark green	16 (MeOH)	41.7 (41.7)	4.4 (4.5)	11.3 (11.4)
3 $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(bpqa)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Turquoise	2 (DMF)	43.7 (43.7)	4.3 (4.7)	9.1 (9.3)
4 $[\text{CuBr}_2(tpm)] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	Green	36 (DMF)	38.9 (38.8)	2.8 (3.1)	11.1 (11.3)
5 $[\text{Cu}_2\text{Br}_3(tpm)_2] \cdot \text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Brown	87 (DMF)	37.0 (37.5)	3.2 (3.3)	10.9 (10.9)
6 $[\text{Cu}(tpm)_2][\text{BF}_4] \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Blue	244 (MeCN)	51.4 (51.3)	4.3 (4.2)	13.7 (13.7)
7 $[\text{Cu}(tpm)_2][\text{BF}_4]$	Green	308 (MeCN)	56.0 (56.3)	4.1 (4.1)	16.4 (16.4)
8 $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(tpm)] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Green	56 (MeOH)	50.3 (50.6)	4.3 (4.4)	11.8 (11.5)
9 $[\text{Cu}(tpma)_2][\text{BF}_4]$	Lilac	292 (MeCN)	50.8 (51.1)	3.8 (3.8)	13.1 (13.2)
10 $[\text{Cu}(tpms)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Purple	13 (MeOH)	55.7 (56.0)	5.2 (4.9)	13.0 (13.1)
11 $[\text{Cu}(tpmb)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Lilac	13 (DMF) ^c	54.7 (54.8)	3.8 (4.0)	11.1 (11.1)
12 $[\text{Cu}(tpml)_2][\text{BF}_4]$	Purple	254 (MeCN)	59.3 (59.7)	6.5 (6.4)	9.9 (9.9)
13 $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(tpm)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	Light blue	0 (MeCN)	53.1 (53.3)	6.0 (6.2)	8.7 (8.9)
14 $[\text{Cu}_3(\text{OAc})_4(mops)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	Turquoise	10 (MeCN + 10% water)	46.0 (46.0)	4.1 (4.2)	8.4 (8.4)
15 $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(bops)] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Blue	13 (MeOH)	49.9 (50.2)	4.3 (4.3)	9.8 (9.6)
16 $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(tpms)(\text{H}_2\text{O})]$	Light blue	4 (DMF)	52.1 (52.6)	4.4 (4.4)	11.4 (11.2)
17 $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_4(bop)_2]$	Light blue	51 (MeOH)	40.2 (40.4)	3.6 (3.4)	10.3 (10.5)
18 $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(mde)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Blue	5 (MeOH)	36.9 (36.9)	4.0 (4.1)	9.5 (9.9)
19 $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(mde)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	Green	15 (MeOH)	35.8 (36.1)	3.8 (4.2)	9.7 (9.7)
21 $[\text{Cu}(tpm)(\text{NCMe})]\text{PF}_6 \cdot 0.33\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Pale green	—	43.3 (43.3)	3.6 (3.8)	13.1 (13.1)

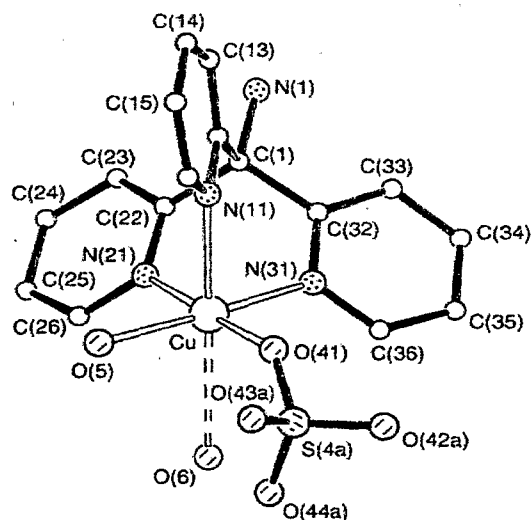
^a Calculated values in parentheses. ^b Accepted ranges²⁴ for 1:1 and 1:2 electrolytes are as follows: DMF, 65–90 and 130–170 $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ respectively; MeCN, 120–160 and 220–300 $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ respectively; MeOH, 80–115 and 160–220 $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ respectively. ^c Approximate value due to the complex's very poor solubility.

جدول (۱-۱) اطلاعات تجزیه ای و هدایت سنجی و رنگ کمپلکس های مس

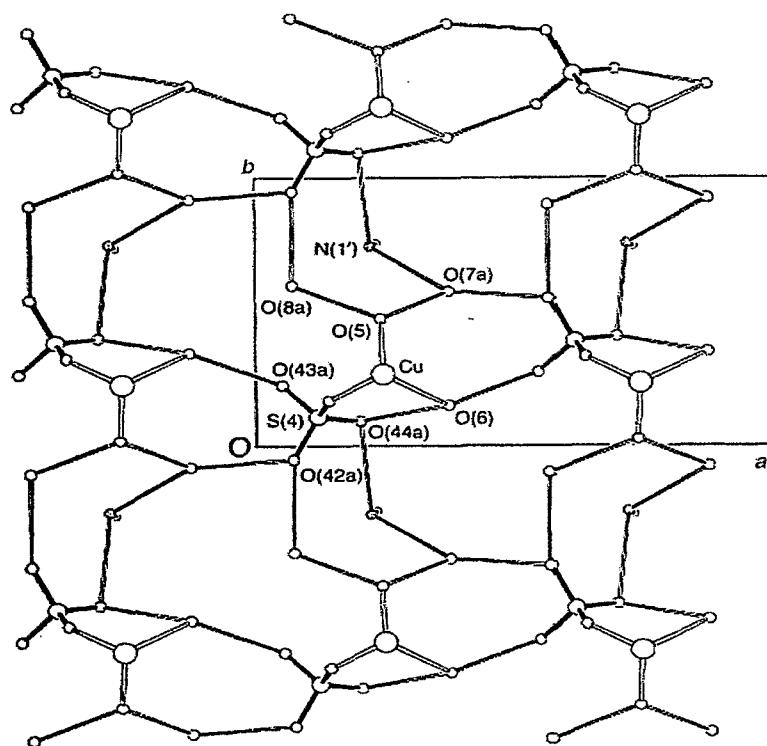
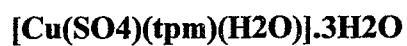
زاویه و طول پیوند اتم های فلزی در کمپلکس های مس و روی در جدول (۱-۲) آمده است.

$[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{tpm})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1		$[\text{Cu}(\text{mde})(\text{SO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 18		$[\{\text{Cu}(\text{tpm})\}_2\text{Br}_2]\text{Br} \cdot 3\text{MeOH}$ 5	
Cu-N(11)	2.192(5)	Cu-N(11)	2.336(4)	Cu(1)-N(11a)	2.134(13)
Cu-N(21)	2.017(5)	Cu-N(21)	2.027(4)	Cu(1)-N(21a)	2.060(10)
Cu-N(31)	2.019(5)	Cu-N(3)	1.980(4)	Cu(1) ... Br(1)	2.980(4)
Cu-O(41)	1.941(5)	Cu-O(51)	1.959(3)	Cu(1)-Br(2)	2.508(2)
Cu-O(5)	2.018(6)	Cu-O(52')	1.940(3)	Cu(1)-O(1x)	2.135(2)
Cu-O(6)	2.658(10)			O(1x)-C(1x)	1.57(4)
Angles subtended at Cu					
N(21)/N(11)	87.4(2)	N(11)/N(21)	85.9(2)	N(11a)/N(21a)	87.4(4)
N(31)/N(11)	85.8(2)	N(11)/N(3)	73.7(2)	Br(2)/N(11a)	97.0(3)
O(41)/N(11)	92.3(2)	N(11)/O(51)	108.68(14)	N(21a)/N(21a')	85.3(5)
O(5)/N(11)	93.6(2)	N(11)/O(52')	113.04(14)	Br(2)/N(21a)	93.2(3)
N(21)/N(31)	85.6(2)	N(21)/N(3)	80.2(2)	Br(2)/N(21a')	175.3(3)
O(41)/N(21)	177.4(2)	N(21)/O(51)	160.5(2)	Br(2)/Br(2')	87.94(10)
N(21)/O(5)	91.3(2)	N(21)/O(52')	94.2(2)	N(11a)/O(1x)	175.4(4)
O(41)/N(31)	91.8(2)	N(3)/O(51)	91.4(2)	N(21a)/O(1x)	96.0(3)
O(5)/N(31)	176.9(2)	N(3)/O(52')	171.1(2)	O(1x)/Br(2)	79.74(7)
O(41)/O(5)	91.3(2)	O(51)/O(52')	91.8(2)		
				N(11b)/N(21b)	84.7(4)
				Br(1)/N(11b)	177.8(4)
				Br(2)/N(11b)	92.5(3)
				N(21b)/N(21b')	88.2(5)
				Br(1)/N(21b)	93.8(3)
				Br(2)/N(21b)	96.3(3)
				Br(2)/N(21b')	174.4(3)
				Br(1)/Br(2)	89.23(8)
				Br(2)/Br(2')	78.99(9)
				N(11b)/O(1x)	161.8(4)
				N(21b)/O(1x)	108.1(3)
				O(1x)/Br(2)	73.65(6)
Angles subtended at Cu					
$[\text{Cu}(\text{tpm})_2][\text{BF}_4] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ 6		$[\text{Cu}(\text{tpma})_2][\text{BF}_4]_2$ 9		$[\text{Cu}(\text{tpms})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 10	
Cu-N(11)	2.360(3)	Cu-N(11)	2.027(4)	Cu-N(11)	2.006(2)
Cu-N(21)	2.041(2)	Cu-N(21)	2.357(4)	Cu-N(21)	2.033(2)
Cu-N(1)	2.063(2)	Cu-N(31)	2.003(4)	Cu-N(31)	2.342(2)
Angles subtended at Cu					
N(11)/N(21)	88.95(8)	N(11)/N(21)	86.7(2)	N(11)/N(21)	85.81(7)
N(11)/N(1)	72.10(9)	N(31)/N(11)	86.1(2)	N(11)/N(31)	84.07(7)
N(21)/N(1)	77.26(9)	N(31)/N(21)	83.3(2)	N(21)/N(31)	87.37(7)
Angles subtended at the Zn atoms					
$[\text{Zn}(\text{tpm})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 20					
Zn(1)-N(11)	2.111(3)	Zn(2)-N(51)	2.118(3)	Zn(3)-O(81)	2.106(3)
Zn(1)-N(21)	2.131(3)	Zn(2)-N(61)	2.135(3)	Zn(3)-O(82)	2.140(3)
Zn(1)-N(31)	2.137(3)	Zn(2)-N(71)	2.139(4)	Zn(3)-O(83)	2.156(3)
Zn(1)-O(41)	2.094(4)	Zn(2)-O(44)	2.099(3)	Zn(3)-O(84)	2.063(3)
Zn(1)-O(42)	2.090(3)	Zn(2)-O(45)	2.095(4)	Zn(3)-O(85)	2.076(3)
Zn(1)-O(43)	2.112(4)	Zn(2)-O(46)	2.094(4)	Zn(3)-O(86)	2.060(3)
N(11)/N(21)	86.02(13)	N(51)/N(61)	85.43(13)	O(81)/O(82)	178.32(13)
N(11)/N(31)	83.83(13)	N(51)/N(71)	85.05(13)	O(81)/O(83)	93.70(14)
O(41)/N(11)	176.1(2)	O(44)/N(51)	92.17(13)	O(84)/O(81)	92.77(14)
O(42)/N(11)	92.46(14)	O(45)/N(51)	92.59(14)	O(85)/O(81)	85.91(14)
N(11)/O(43)	91.3(2)	O(46)/N(51)	177.9(2)	O(86)/O(81)	92.9(2)
N(21)/N(31)	83.86(13)	N(61)/N(71)	83.37(13)	O(82)/O(83)	87.97(13)
O(41)/N(21)	93.5(2)	O(44)/N(61)	89.59(14)	O(84)/O(82)	87.44(13)
O(42)/N(21)	92.15(13)	O(45)/N(61)	177.7(2)	O(85)/O(82)	92.44(12)
O(43)/N(21)	177.28(14)	O(46)/N(61)	92.5(2)	O(86)/O(82)	86.99(13)
O(41)/N(31)	92.3(2)	O(44)/N(71)	172.61(14)	O(84)/O(83)	87.41(14)
O(42)/N(31)	174.72(14)	O(45)/N(71)	95.3(2)	O(85)/O(83)	175.27(13)
O(43)/N(31)	96.03(14)	O(46)/N(71)	94.3(2)	O(86)/O(83)	89.82(14)
O(42)/O(41)	91.4(2)	O(45)/O(44)	91.6(2)	O(84)/O(85)	87.90(13)
O(41)/O(43)	89.2(2)	O(46)/O(44)	88.3(2)	O(86)/O(84)	173.86(14)
O(42)/O(43)	87.79(14)	O(46)/O(45)	89.4(2)	O(86)/O(85)	94.91(14)

جدول (۱-۲) زاویه و طول پیوند اتم های فلزی در کمپلکس های مس و روی



شکل (۴-۱) کمپلکس

شکل (۵-۱) ساختار بلوری کمپلکس های از نوع $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{tpm})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$