



دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان

سنتز و شناسایی کمپلکسهای تک هسته‌ای و دوهسته‌ای برخی از فلزات واسطه با لیگندهای شیف باز  
دهنده O و N و لیگند آزید

استاد راهنما

دکتر بهروز شعبانی

استاد مشاور

دکتر علی اکبر خاندان

پژوهشگر

مهناز وثوقی

بهمن ۸۸

نام خانوادگی دانشجو: وثوقی		نام: مهناز	
عنوان پایان نامه: سنتز و شناسایی کمپلکس های تک هسته ای و دو هسته ای برخی از فلزات واسطه با لیگندهای شیف باز دهنده O و N و لیگند آزید			
استاد راهنما: دکتر بهروز شعبانی استاد مشاور: دکتر علی اکبر خاندانار			
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد		رشته: شیمی	
گرایش: معدنی		دانشگاه: تبریز	
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۸		تعداد صفحه: ۹۴	
کلید واژه ها: شبه هالید، کمپلکس های آزیدی، کمپلکس های آهن، کمپلکس های کروم، طیف الکترونی و ولتامتری چرخه ای			
چکیده:			
<p>در این کار پژوهشی هدف سنتز کمپلکس های حاوی لیگند آزیدی است. بدین منظور ابتدا لیگندهای شیف باز سالوفن (<math>H_2L^1</math>) و سالن (<math>H_2L^2</math>) حاصل از واکنش تراکمی سالیسیل آلدهید با ارتو فنیلن دی آمین و اتیلن دی آمین سنتز شدند. سپس سنتز کمپلکس های آزیدی مورد نظر با استفاده از مقادیر اکسیدان و لیگندهای شیف باز و نمک های فلزی آهن (III) کلرید و کروم (III) نیترات و مقادیر مازاد آزید در حلال متانول انجام شد. برای شناسایی کمپلکس ها از کریستالوگرافی اشعه x استفاده گردید. داده های کریستالوگرافی تشکیل کمپلکس های تک هسته ای از لیگند سالوفن با فلز آهن <math>Fe(L^1)(N_3)(CH_3OH)</math> و با فلز کروم <math>Cr(L^1)(N_3)(CH_3OH)</math> و تشکیل کمپلکس دو هسته ای از لیگند سالن با فلز آهن <math>Fe_2(L^2)_2(N_3)_2</math> را تایید می کند. کمپلکس <math>Fe(L^1)(N_3)(CH_3OH)</math> دارای گروه فضایی <math>P \bar{1}</math> با ابعاد سلول واحد <math>a = 7.8688(4) \text{ \AA}</math> ، <math>b = 9.9167(5) \text{ \AA}</math> ، <math>c = 12.0942(7) \text{ \AA}</math> ، <math>\alpha = 82.447(2)^\circ</math> ، <math>\beta = 89.944(2)^\circ</math> ، <math>\gamma = 88.488(2)^\circ</math> است و در سیستم تری کلینیک متبلور می شود. کمپلکس <math>Cr(L^1)(N_3)(CH_3OH)</math> دارای گروه فضایی <math>P \bar{1}</math> با ابعاد سلول واحد <math>a = 7.3490(3) \text{ \AA}</math> ، <math>b = 11.5641(4) \text{ \AA}</math> ، <math>c = 11.7032(5) \text{ \AA}</math> ، <math>\alpha = 75.1540(10)^\circ</math> ، <math>\beta = 85.3580(10)^\circ</math> ، <math>\gamma = 75.6470(10)^\circ</math> است و در سیستم تری کلینیک متبلور می شود. در هر دو کمپلکس علاوه بر حضور لیگند انتهایی آزید یک مولکول متانول نیز به اتم مرکزی آهن و کروم کئوردینه شده است. کمپلکس <math>Fe_2(L^2)_2(N_3)_2</math> دارای گروه فضایی <math>P 2_1/n</math> با ابعاد سلول واحد <math>a = 14.5834(7) \text{ \AA}</math> ، <math>b = 6.7908(3) \text{ \AA}</math> ، <math>c = 15.3479(7) \text{ \AA}</math> ، <math>\beta = 95.716(2)^\circ</math> است و در سیستم مونو - کلینیک متبلور می شود. در این کمپلکس آزید به صورت لیگند انتهایی به اتم مرکزی آهن کئوردینه می شود و پل های فنولات با اتصال دو مرکز فلزی آهن به یکدیگر سبب ایجاد ساختار دو هسته ای می گردد. هم چنین کمپلکس های سنتز شده با تکنیک های مختلفی از قبیل هدایت سنجی، FT-IR و طیف سنجی الکترونی و ولتامتری چرخه ای مورد مطالعه و شناسایی قرار گرفتند. پیک آزیدی در حدود ناحیه <math>2000 \text{ cm}^{-1}</math> در طیف های FT-IR کمپلکس ها و باند جذبی در</p>			

ادامه چکیده

حوالی 400nm مربوط به انتقال بار از لیگند آزید به اتم مرکزی در طیف‌های الکترونی، موید صحت سنتز کمپلکس‌های مذکور می‌باشد. داده‌های هدایت سنجی نشان دهنده غیر الکتروولیت بودن کمپلکس‌های سنتزی می‌باشد. همچنین مطالعات ولتامتری چرخه‌ای کمپلکس‌ها نشان داد که کمپلکس‌های آهن از نظر الکتروشیمیایی فعال بوده و در ولتاموگرام آن‌ها یک سیستم برگشت‌پذیر مربوط به زوج ردوکس  $Fe^{III}/Fe^{II}$  دیده می‌شود ولی کمپلکس کروم از نظر الکتروشیمیایی غیر فعال می‌باشد.

## فهرست مطالب

### فصل اول: بررسی منابع

- ۱ ..... مقدمه
- ۱-۱ پلیمرهای کئوردیناسیونی ..... ۱
- ۲-۱ لیگندهای شیف باز ..... ۳
- ۳-۱ آزید ..... ۴
- ۱-۳-۱ آزید و شیوه های کئوردیناسیون ..... ۵
- ۱-۳-۱-۱ آزید و لیگند انتهایی ..... ۶
- ۲-۳-۱-۱ آزید و پل EO ..... ۹
- ۳-۳-۱-۱ آزید و پل EE ..... ۱۱
- ۴-۳-۱-۱ آزید و پل سه تایی ..... ۱۳
- ۵-۳-۱-۱ آزید و پل چهارتایی ..... ۱۴
- ۶-۳-۱-۱ آزید و ساختارهای کلاستری ..... ۱۵
- ۲-۳-۱ آزید و خاصیت مغناطیسی ..... ۱۶
- ۴-۱ مگنتهای مولکولی ..... ۱۷
- هدف پایاننامه ..... ۱۹

### فصل دوم: مواد و روش ها

- ۱-۲ دستگاهها و تجهیزات به کار رفته ..... ۲۰

- ۲-۲ مواد به کار رفته ..... ۲۱
- ۳-۲ روش تهیه مواد ..... ۲۱
- ۱-۳-۲ روش تهیه لیگندهای شیف باز ..... ۲۱
- ۱-۱-۳-۲ تهیه لیگند  $N, N'$  - بیس سالیسیلیدن-۱ و ۲- فنیلن دی آمین (سالوفن) ( $H_2L^1$ ) ..... ۲۱
- ۲-۱-۳-۲ تهیه لیگند  $N, N'$  - بیس سالیسیلیدن-۱ و ۲- اتیلن دی آمین (سالن) ( $H_2L^2$ ) ..... ۲۲
- ۲-۳-۲ تهیه کمپلکسهای آهن(III) و کروم(III) ..... ۲۲
- ۱-۲-۳-۲ سنتز کمپلکس  $[Fe(L^1)(N_3)(CH_3OH)]$  ..... ۲۳
- ۲-۲-۳-۲ سنتز کمپلکس  $[Cr(L^1)(N_3)(CH_3OH)]$  ..... ۲۴
- ۳-۲-۳-۲ سنتز کمپلکس  $[Fe(L^2)(N_3)]_2$  ..... ۲۴

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳ تهیه و شناسایی لیگندهای  $H_2L^1$ ،  $H_2L^2$  ..... ۲۵
- ۲-۳ شناسایی کمپلکسها ..... ۲۸
- ۳-۳ مطالعات هدایت سنجی کمپلکسها ..... ۳۲
- ۴-۳ بررسی طیفهای الکترونی در ناحیه مرئی و فرابنفش (UV-Vis) ..... ۳۳
- ۱-۴-۳ بررسی طیفهای الکترونی لیگندهای  $H_2L^1$  و  $H_2L^2$  و آزید ..... ۳۳
- ۲-۴-۳ بررسی طیفهای الکترونی کمپلکسها ..... ۳۷
- ۵-۳ مطالعات الکتروشیمیایی ..... ۴۱
- ۱-۵-۳ بررسی ولتامتری چرخه‌ای لیگندها ..... ۴۱
- ۲-۵-۳ بررسی ولتامتری چرخه‌ای کمپلکسها ..... ۴۴

۶-۳	بررسی ساختار بلوری کمپلکس‌ها	۴۹
۱-۶-۳	ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس $\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$	۴۹
۲-۶-۳	ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس $\text{Cr}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$	۶۱
۳-۶-۳	ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس $\text{Fe}_2(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)_2$	۷۳
۸۶	نتیجه گیری	
۸۷	پیشنهادات	
۸۸	مراجع	

## فهرست جداول

جدول ۱-۲	مواد به کار رفته	۲۱
جدول ۱-۳	برخی مشخصات فیزیکی لیگندها	۲۵
جدول ۲-۳	اعداد موجی ( $\text{cm}^{-1}$ ) برخی شیوه‌های ارتعاشی لیگندها	۲۸
جدول ۳-۳	برخی مشخصات فیزیکی کمپلکس‌ها	۲۸
جدول ۴-۳	اعداد موجی ( $\text{cm}^{-1}$ ) برخی از شیوه‌های ارتعاشی کمپلکس‌ها	۳۲
جدول ۵-۳	هدایت مولی برای محلول مواد یونی در حلال DMF (ثابت دی الکتریک = ۳۶۷)	۳۲
جدول ۶-۳	هدایت مولی کمپلکس‌ها	۳۳
جدول ۷-۳	مشخصات طیف الکترونی لیگندها	۳۶
جدول ۸-۳	مشخصات طیف الکترونی کمپلکس‌ها	۳۹
جدول ۹-۳	شیفت آندی در ولتاموگرام های آهن در مقایسه با نمک فلزی	۴۶
جدول ۱۰-۳	نتایج و داده‌های بلورشناسی کمپلکس $\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$	۴۹

- جدول ۳-۱۱ طول (Å) و زوایای پیوندی (°) در کمپلکس  $\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  ..... ۵۳
- جدول ۳-۱۲ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی اکی والان و مختصات اتمی (Å<sup>2</sup>) در کمپلکس  
 $\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  ..... ۵۶
- جدول ۳-۱۳ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی و مختصات هیدروژنی (Å<sup>2</sup>) در کمپلکس  
 $\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  ..... ۵۷
- جدول ۳-۱۴ پارامترهای جابجایی آنیزوتروپی (Å<sup>2</sup> x 10<sup>4</sup>) در کمپلکس  $\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  ..... ۵۸
- جدول ۳-۱۵ طول [Å] و زوایای [°] منتخب حول اتم مرکزی ..... ۵۹
- جدول ۳-۱۶ پیوندهای هیدروژنی [Å, °] در کمپلکس  $\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  ..... ۶۰
- جدول ۳-۱۷ نتایج و داده‌های بلورشناسی کمپلکس  $\text{Cr}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  ..... ۶۱
- جدول ۳-۱۸ طول (Å) و زوایای پیوندی (°) در کمپلکس  $\text{Cr}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  ..... ۶۵
- جدول ۳-۱۹ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی اکی والان و مختصات اتمی (Å<sup>2</sup>) در کمپلکس  
 $\text{Cr}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  ..... ۶۸
- جدول ۳-۲۰ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی و مختصات هیدروژنی (Å<sup>2</sup>) در کمپلکس  
 $\text{Cr}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  ..... ۶۹
- جدول ۳-۲۱ پارامترهای جابجایی آنیزوتروپی (Å<sup>2</sup> x 10<sup>4</sup>) در کمپلکس  $\text{Cr}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  ..... ۷۰
- جدول ۳-۲۲ طول [Å] و زوایای [°] منتخب حول اتم مرکزی ..... ۷۱
- جدول ۳-۲۳ پیوندهای هیدروژنی [Å, °] در کمپلکس  $\text{Cr}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  ..... ۷۲
- جدول ۳-۲۴ نتایج و داده‌های بلورشناسی کمپلکس  $\text{Fe}_2(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)_2$  ..... ۷۳
- جدول ۳-۲۵ طول (Å) و زوایای پیوندی (°) در کمپلکس  $\text{Fe}_2(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)_2$  ..... ۷۷
- جدول ۳-۲۶ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی اکی والان و مختصات اتمی (Å<sup>2</sup>) در کمپلکس  
 $\text{Fe}_2(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)_2$  ..... ۸۰

- جدول ۳-۲۷ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی و مختصات هیدروژنی ( $\text{\AA}^2$ ) در کمپلکس  $\text{Fe}_2(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)_2$  ..... ۸۱
- جدول ۳-۲۸ پارامترهای جابجایی آنیزوتروپی ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) در کمپلکس  $\text{Fe}_2(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)_2$  ..... ۸۲
- جدول ۳-۲۹ طول [ $\text{\AA}$ ] و زوایای [ $^\circ$ ] منتخب حول اتم مرکزی ..... ۸۳

### فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ انواع شیوه‌های کئوردیناسیونی مشاهده شده ی آزید ..... ۵
- شکل ۱-۲ (الف) ساختار کریستالی کمپلکس  $[\text{Mn}(\text{salophen})(\text{N}_3)]$  (ب) ساختار packing کریستال ... ۷
- شکل ۱-۳ (الف) ساختار کریستالی کمپلکس  $[\text{Cd}_2(\text{pbap})(\text{OH}_2)_2(\text{N}_3)_4]$  (ب) شبکه سه بعدی کریستال ۸
- شکل ۱-۴ (الف) ساختار کریستالی کمپلکس  $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{N}_3)]_2$  (ب) شبکه دو بعدی کریستال ... ۸
- شکل ۱-۵ ساختار کریستالی کمپلکس  $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ..... ۹
- شکل ۱-۶ ساختار کریستالی کمپلکس  $\{\text{Na}[\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-salpn})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]\}_n$  (ب) زنجیر پلیمری کریستال ..... ۱۰
- شکل ۱-۷ ساختار کریستالی کمپلکس  $[\text{Cu}_4(\mu\text{-salen})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$  ..... ۱۱
- شکل ۱-۸ ساختار کریستالی کمپلکس  $[\text{ZnL}(\mu_{1,3}\text{-N}_3)\text{ZnL}(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$  ..... ۱۲
- شکل ۱-۹ ساختار کمپلکس  $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2]$  ..... ۱۲
- شکل ۱-۱۰ ساختار کریستالی کمپلکس  $[\text{Ni}_4(\text{N}_3)_4(\text{dbm})_4(\text{EtOH})_4]$  ..... ۱۳
- شکل ۱-۱۱ ساختار کمپلکس  $[\text{L}_2\text{Ni}_4(\text{N}_3)_3(\text{O}_2\text{CR})_2](\text{ClO}_4)$  ..... ۱۴
- شکل ۱-۱۲ ساختار کریستالی کمپلکس  $[\text{Fe}_8(\mu_4\text{O})_3(\mu_4\text{-tea})(\text{teaH})_3(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{N}_3)_3]$  ..... ۱۵
- شکل ۱-۱۳ شیوه کئوردیناسیونی نامتقارن پل آزیدی ..... ۱۶



- شکل ۱-۳ طیف FT-IR لیگند  $H_2L^1$  ..... ۲۶
- شکل ۲-۳ طیف FT-IR لیگند  $H_2L^2$  ..... ۲۷
- شکل ۳-۳ طیف FT-IR کمپلکس  $[Fe(L^1)(N_3)(CH_3OH)]$  ..... ۲۹
- شکل ۴-۳ طیف FT-IR کمپلکس  $[Cr(L^1)(N_3)(CH_3OH)]$  ..... ۳۰
- شکل ۵-۳ طیف FT-IR کمپلکس  $[Fe(L^2)(N_3)]_2$  ..... ۳۱
- شکل ۶-۳ طیف الکترونی لیگند  $H_2L^1$  ..... ۳۴
- شکل ۷-۳ طیف الکترونی لیگند  $H_2L^2$  ..... ۳۴
- شکل ۸-۳ طیف الکترونی لیگند آزید ..... ۳۵
- شکل ۹-۳ طیف الکترونی  $Fe(L^1)(N_3)(CH_3OH)$  ..... ۳۷
- شکل ۱۰-۳ طیف الکترونی  $Cr(L^1)(N_3)(CH_3OH)$  ..... ۳۸
- شکل ۱۱-۳ طیف الکترونی (مرئی)  $Cr(L^1)(N_3)(CH_3OH)$  ..... ۳۸
- شکل ۱۲-۳ طیف الکترونی  $Fe_2(L^2)_2(N_3)_2$  ..... ۳۹
- شکل ۱۳-۳ ولتاموگرام چرخه‌ای محلول زمینه ..... ۴۱
- شکل ۱۴-۳ ولتاموگرام چرخه‌ای  $H_2L^1$  ..... ۴۲
- شکل ۱۵-۳ ولتاموگرام چرخه‌ای  $H_2L^2$  ..... ۴۲
- شکل ۱۶-۳ ولتاموگرام چرخه‌ای آزید ..... ۴۳
- شکل ۱۷-۳ ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس  $Fe(L^1)(N_3)(CH_3OH)$  ..... ۴۴
- شکل ۱۸-۳ ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس  $Fe_2(L^2)_2(N_3)_2$  ..... ۴۴
- شکل ۱۹-۳ ولتاموگرام چرخه‌ای فروسن ..... ۴۵
- شکل ۲۰-۳ مقایسه ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس  $Fe(L^1)(N_3)(CH_3OH)$  با نمک آهن (III) کلرید ..... ۴۷

- شکل ۳-۲۱ مقایسه ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس  $\text{Fe}_2(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)_2$  با نمک آهن (III) کلرید..... ۴۷
- شکل ۳-۲۲ ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس  $\text{Cr}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$ ..... ۴۸
- شکل ۳-۲۳ ولتاموگرام چرخه‌ای  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ..... ۴۸
- شکل ۳-۲۴ نمودار ORTEP کمپلکس  $\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$ ..... ۵۱
- شکل ۳-۲۵ ساختار سلول واحد کمپلکس  $\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$ ..... ۵۲
- شکل ۳-۲۶ نمایش فضای اطراف اتم آهن..... ۵۹
- شکل ۳-۲۷ نمایش زنجیر تک بعدی کمپلکس  $\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$ ..... ۶۰
- شکل ۳-۲۸ نمودار ORTEP کمپلکس  $\text{Cr}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$ ..... ۶۳
- شکل ۳-۲۹ ساختار سلول واحد کمپلکس  $\text{Cr}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$ ..... ۶۴
- شکل ۳-۳۰ نمایش کره اطراف اتم کروم..... ۷۱
- شکل ۳-۳۱ نمایش دایمر کمپلکس  $\text{Cr}(\text{L}^1)(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$ ..... ۷۲
- شکل ۳-۳۲ نمودار ORTEP کمپلکس  $\text{Fe}_2(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)_2$ ..... ۷۵
- شکل ۳-۳۳ ساختار سلول واحد کمپلکس  $\text{Fe}_2(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)_2$ ..... ۷۶
- شکل ۳-۳۴ نمایش فضای اطراف اتم آهن..... ۸۳
- شکل ۳-۳۵ نمایش برهمکنش‌ها در کمپلکس  $\text{Fe}_2(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)_2$ ..... ۸۴
- شکل ۳-۳۶ شبکه سه بعدی کمپلکس  $\text{Fe}_2(\text{L}^2)_2(\text{N}_3)_2$ ..... ۸۵

فهرست شما

شمای ۳-۱ تهیه لیگندهای  $\text{H}_2\text{L}^1$ ،  $\text{H}_2\text{L}^2$ ..... ۲۵

## مقدمه

در طول دو دهه اخیر، علاقه روبه رشدی در زمینه سنتز پلیمرهای کئوردیناسیونی چند بعدی و کلاسترهای چند هسته‌ای یون‌های فلزات واسطه ایجاد شده است. این ترکیبات نقش اساسی در گسترش شیمی کئوردیناسیون مدرن و مهندسی کریستال دارند و دارای کاربردهایی از قبیل فعالیت کاتالیستی، فعالیت نوری غیر خطی، خاصیت مغناطیسی، مواد میکرو حفره‌دار و... می‌باشند [۱، ۲].

موج علاقه در طراحی و سنتز چنین ترکیباتی به دلیل تنوع ساختاری و به ویژه در زمینه مگنت‌های مولکولی<sup>۱</sup> یا نانو مگنت‌هایی است که هر میکروکریستال می‌تواند به عنوان یک منطقه و حوزه منفرد<sup>۲</sup> رفتار کند [۳]. اکثر مواد مغناطیسی مولکولی، خاصیت مغناطیسی با دامنه طولانی در دمای اتاق نشان می‌دهند. برخی از این مواد شامل مراکز فلزی پل شده توسط لیگندهای چند دندانه‌ای از قبیل  $CN^-$ ,  $NCS^-$ ,  $N_3^-$  و... می‌باشند که شبکه‌های گسترده‌ای را تشکیل می‌دهند. از میان این لیگندهای مزدوج کوچک، پل‌های آزیدو نقش مهمی در تبادل برهمکنش‌های مغناطیسی بین مراکز فلزی بازی می‌کنند [۱]. به همین دلیل مطالعات فراوانی در مورد پل آزیدو، در کمپلکس‌های کئوردیناسیونی فلزات واسطه دو ظرفیتی ( $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , ...) و با خصوصیات مغناطیسی و ساختاری مختلف، انجام یافته است [۴].

## ۱-۱ پلیمرهای کئوردیناسیونی

در طی سالیان متمادی، شیمیدان‌های کئوردیناسیونی مجذوب توانایی مولکول‌های آلی با عامل‌های دهنده یا همان لیگندها در واکنش با یون‌های فلزی و ایجاد محصولاتی با ویژگی‌های خاصی از قبیل رنگ، رفتار ردوکسی، ویژگی‌های کاتالیستی و مغناطیسی و... شده‌اند. امروزه سنتز کمپلکس‌هایی تنها با

<sup>1</sup>- Molecule-based magnets

<sup>2</sup>- Single domain

یک یون فلزی و لیگندهای تک‌دندانه یا لیگندهای کی‌لیت‌کننده، امری بسیار عادی است. در چنین سیستم‌هایی مراکز فلزی منفرد، معمولاً خیلی از هم دور هستند و هیچ‌گونه کوپلینگ اسپینی بین یون‌های فلزی پارامغناطیس رخ نمی‌دهد [۵].

از طرفی دیگر در چند دهه گذشته، طراحی و سنتز شبکه‌های کئوردیناسیونی پلیمری به خاطر ساختار و معماری متفاوت و فریبنده و به ویژه به دلیل کاربردهای گسترده، توجه ویژه محققان را به خود معطوف داشته است. البته بیشتر تلاش‌ها در جهت تهیه شبکه‌های سه بعدی می‌باشد که به دلیل وجود سایت‌های کئوردیناسیونی محدود اطراف مراکز فلزی و ممانعت‌های فضایی بین لیگندها کار دشواری به نظر می‌رسد [۶].

به جرات می‌توان گفت که کلید طراحی پلیمرهای کئوردیناسیونی و کمپلکس‌های چند هسته‌ای استفاده از لیگندهای پل‌کننده می‌باشد [۷]. آنیون آزید از جمله لیگندهای پل‌کننده‌ای است که به طور فراوان در طراحی پلیمرهای کئوردیناسیونی استفاده شده است [۸]. یون آزید لیگند بسیار توانمندی در اتصال دو یا چندین یون فلزی به یکدیگر و ایجاد کمپلکس‌های پلی هسته‌ای یک، دو و سه بعدی همراه با رفتارهای مغناطیسی متنوع می‌باشد [۹].

استراتژی دیگر در سنتز پلیمرهای کئوردیناسیونی و کمپلکس‌های پلی هسته‌ای، استفاده از لیگندهای همراهی<sup>۱</sup> است که قابلیت گسترش شبکه‌های کئوردیناسیونی را داشته باشند که از این میان، بهترین گزینه استفاده از لیگندهای خنثی شیف‌باز، پیریدین و مشتق‌های پلی آمینی است. استفاده از لیگندهای همراه آنیونی به دلیل وجود رقابت بین دو لیگند آنیونی که همزمان در یک مولکول وجود داشته باشند به ندرت انجام شده است [۷].

---

<sup>۱</sup> - Coligand

## ۱-۲ لیگندهای شیف باز

بیش از ۱۵۰ سال است که از سنتز اولیه لیگندهای شیف باز (SB) می‌گذرد اما با گذشت چنین زمان درازی، لیگندهای شیف باز همچنان اهمیت ویژه‌ای در میان پژوهشگران و محققان شیمی دارند. بی‌تردید شهرت و اهمیت آنها، ناشی از این واقعیت است که به راحتی سنتز می‌شوند (از تراکم آمین‌های نوع اول و آلدهیدها)، کی‌لیت‌کننده‌های بسیار مفیدی هستند و تنوع ساختاری و توانایی کمپلکس‌شوندگی فوق‌العاده‌ای از خود نشان می‌دهند [۱۱،۱۰].

در سال‌های اخیر، ترکیبات فلزات واسطه حاوی لیگندهای شیف‌باز چنددندانه به صورت گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. لیگندهای چند دندانه می‌توانند به یک، دو یا چندین مرکز فلزی با شیوه‌های کئوردیناسیونی مختلف متصل شوند و اجازه سنتز موفق کمپلکس‌های فلزی جور و ناجور هسته‌ای با استروشمی جالب را بدهند [۱۲].

لیگندهای شیف‌باز دارای سایت‌های دهنده قوی از قبیل اتم‌های اکسیژن فنوکسو و اتم‌های نیتروژن ایمینی، با توانایی کئوردینه‌شوندگی منحصر به فرد با یون‌های فلزات واسطه، نه تنها نقش اساسی و بنیادین در توسعه شیمی کئوردیناسیون مدرن را دارند بلکه همچنین کاربردهای مفیدی در پیشرفت بیوشیمی معدنی، کاتالیز، مواد نوری، فیلم‌های نازک و... دارند [۱۳،۱۰].

همچنین کاربرد کمپلکس‌های فلزات واسطه دو هسته‌ای با لیگندهای شیف‌باز به عنوان عامل‌های آنتی باکتریال، آنتی ویروس و ضد قارچ نیز مورد تایید قرار گرفته است. علاوه بر این اثبات شده است که شیف‌بازها داروهای ضد سرطانی هستند و گفتنی است که خاصیت ضد سرطانی کمپلکس‌های فلزی آنها در مقایسه با لیگندهای آزاد بیشتر است [۱۳].

## ۳-۱ آزید

سدیم آزید ترکیبی معدنی با فرمول  $\text{NaN}_3$ ، بسیار سمی و محلول در آب می‌باشد. سدیم آزید با عبور گاز  $\text{N}_2$  از روی  $\text{Na}$  تشکیل می‌شود. از دیگر روش‌های سنتز این ترکیب، می‌توان به واکنش  $\text{NaNH}_2$  با  $\text{N}_2\text{O}$  در حدود  $200^\circ\text{C}$  و واکنش خنثی شدن  $\text{HN}_3$  با  $\text{NaOH}$  اشاره کرد.  $\text{NaN}_3$  قبل از ذوب شدن در گستره دمایی  $275-335^\circ\text{C}$  تجزیه می‌شود [۱۴].

آزید هیبریدی رزونانسی از دو ساختار  $\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^- \leftrightarrow \text{N}^--\text{N}^+=\text{N}$  می‌باشد. آنیون آزید آزاد در حالت پایه می‌تواند به عنوان quencher موثر برای مولکول‌های دی اکسیژن یکتایی  $^1\text{O}_2$  در آب، حلال آلی و مخلوط حلال‌های آلی-آبی رفتار کند [۱۵].

سدیم آزید جامدی یونی است و دو شکل کریستالی  $\alpha\text{-NaN}_3$  و  $\beta\text{-NaN}_3$  دارد. در دمای اتاق دو فرم کریستالی به یکدیگر تبدیل می‌شوند. دانشمندان با استفاده از تکنیک‌های متعددی از قبیل  $x\text{-ray}$ ، اسپکتروسکوپی رامان، رزونانس اسپین الکترون و... گستره دمایی این تبدیل را  $11-19/5^\circ\text{C}$  ذکر کرده‌اند بنابراین هیچ تبدیلی بالاتر از دمای اتاق انجام نمی‌گیرد [۱۴].

$\alpha\text{-NaN}_3$  مونوکلینیک است در حالی که  $\beta\text{-NaN}_3$  رهموهدرال<sup>۱</sup> می‌باشد. هر دو فرم کریستالی  $\text{NaN}_3$ ، ساختار لایه‌ای شبیه به ساندویچ دارند که از لایه‌های متناوبی از یون‌های  $\text{Na}^+$  و  $\text{N}_3^-$  تشکیل شده است. هر گونه‌ی یونی توسط ۶ گونه یونی دیگر احاطه شده است. در تبدیل ساختار  $\alpha$  به  $\beta$  اتم‌های سدیم روی هم می‌افتند و در راستای محور  $a$  مونوکلینیک، انقباض شبکه رخ می‌دهد [۱۴].

به طور کلی سیستم‌های آزیدی آزاد یا ترکیبات حاوی بخش‌های آزیدو را می‌توان به چهار دسته تقسیم‌بندی کرد [۱۵].

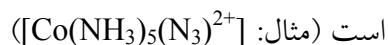
۱- ترکیبات آزیدو آلی (مانند آزیدوبنزن  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ )

<sup>۱</sup>-Rhombohedral

۲- ترکیبات معدنی حاوی آنیون‌های آزیدی آزاد (مثال: نمک‌های یونی مانند  $\text{NaN}_3$ ) و پروتون‌دار



۳- ترکیبات کئوردیناسیونی با لیگندهای آزیدو که به صورت کووالانسی به اتم مرکزی کئوردینه شده

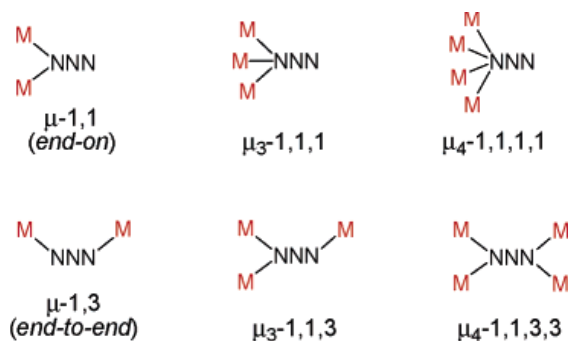


۴- ترکیبات کئوردیناسیونی دارای لیگندهای آزیدو آلی (مثال:  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_3)]$ ).

### ۱-۳-۱ آزید و شیوه‌های کئوردیناسیون

در دهه‌های اخیر مطالعه کمپلکس‌های چند هسته‌ای پل شده با شبه هالیدها<sup>۱</sup>، موضوع بسیار جالب و بحث‌انگیزی برای محققان بوده است. شبه هالیدها شامل آنیون‌هایی از قبیل  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  و... بوده و لیگندهای بسیار کارآمدی در پل کردن مراکز فلزی به شمار می‌روند. از میان این لیگندهای پل ساز به ویژه، آنیون آزید، به دلیل کارایی بالا و تنوع ساختاری‌اش، بیشتر از دیگر لیگندها مورد استفاده قرار گرفته است. آنیون آزید می‌تواند به عنوان لیگند انتهایی یا لیگند دو، سه و چهار دندانه‌ای عمل کرده و باعث ایجاد ساختارهای دیمری، پلیمری و یا کلاستری فلزات واسطه شود [۱۶، ۱۷].

در شکل ۱-۱ انواع شیوه‌های کئوردیناسیونی مشاهده شده برای لیگند آزید آورده شده است [۱۸].



شکل ۱-۱ انواع شیوه‌های کئوردیناسیونی مشاهده شده برای آزید

<sup>1</sup> - Pseudohalide

آزید با توجه به نیازهای فضایی و الکترونی سایر لیگندهای حاضر در ساختار کمپلکس، می‌تواند پل‌هایی در شیوه‌های متعدد از قبیل  $\mu$ -(۱,۱) [end-on or EO] و  $\mu$ -(۱,۳) [end-to-end or EE] و...تشکیل دهد [۱۶]. البته لازم به ذکر است که تعداد کمپلکس‌های کئوردیناسیونی که در آن‌ها آزید شیوه‌های پل‌کنندگی جدید سه تایی ( $\mu_3$ -۱,۱,۱ و  $\mu_3$ -۱,۱,۳) و چهار تایی ( $\mu_4$ -۱,۱,۱,۱ و  $\mu_4$ -۱,۱,۳,۳) را نشان می‌دهد نسبتاً محدود می‌باشند [۱]. این شیوه‌های اتصال غیر معمول آزید (سه‌تایی و چهارتایی) بیشتر برای اتصال چندین یون فلزی در کلاسترهای چند هسته‌ای و برای ایجاد شبکه‌های دو بعدی و سه بعدی با مراکز فلزی پارامغناطیس، مناسب می‌باشند [۱۹].

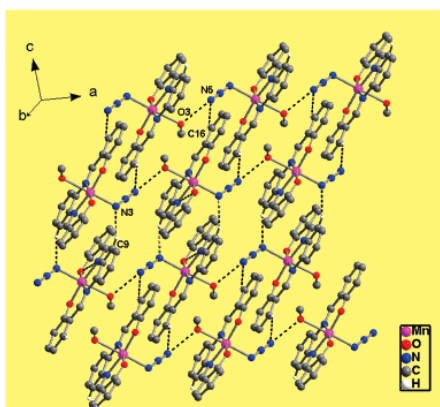
اسپکتروسکوپی IR ابزار بسیار ابتدایی و سودمندی برای تشخیص آزید کئوردینه شده به فلز مرکزی می‌باشد. ناحیه مورد انتظار در طیف IR برای جذب  $\nu_{as}(N_3)$  در حدود  $2100-2000\text{ cm}^{-1}$  می‌باشد ولیکن تنها با بدست آوردن ساختار کریستالی کمپلکس‌های موردنظر می‌توانیم به طور قطع، به شیوه‌های کئوردیناسیونی آزید پی ببریم [۲۰].

### ۱-۳-۱-۱ آزید و لیگند انتهایی

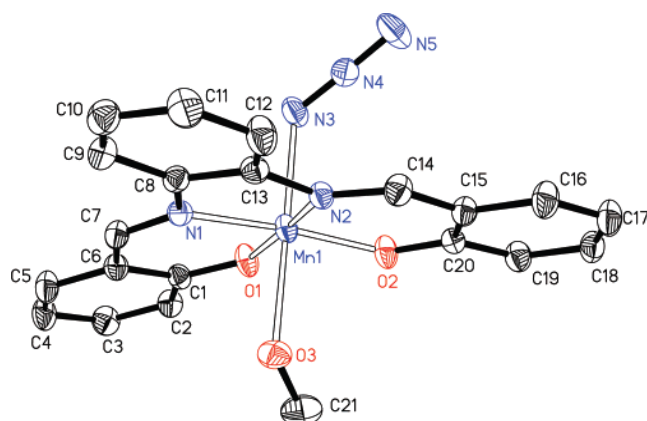
در این بخش، به اختصار به ساختار سه کمپلکس حاوی آزید انتهایی (شکل‌های ۱-۲ تا ۱-۴) اشاره می‌کنیم.

● در شکل ۱-۲-الف ساختار کمپلکس تک هسته‌ای از لیگند سالوفن و آزید آورده شده است. در کمپلکس Mn(III)، آزید به عنوان لیگند انتهایی عمل کرده و همراه با مولکول متانول در موقعیت محوری آرایش اکتاهدرال انحراف یافته قرار گرفته است.





ب

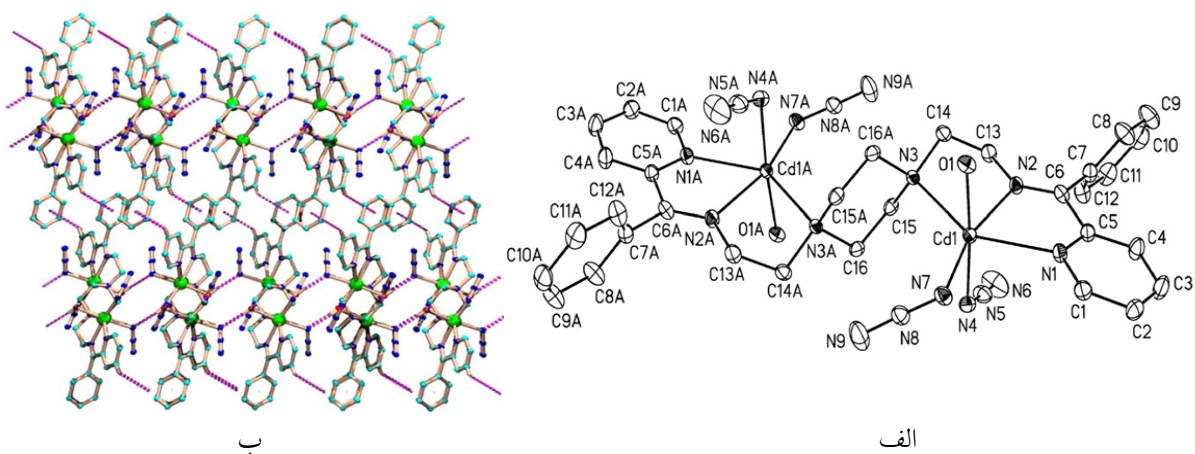


الف

شکل ۱-۲ (الف) ساختار کریستالی کمپلکس  $[Mn(salophen)(N_3)]$  (ب) ساختار packing کریستال

بر طبق ساختار packing کریستال (شکل ۱-۲-ب)، وجود پیوندهای هیدروژنی قوی بین اتم اکسیژن متانول و اتم نیتروژن آزید سبب اتصال بخش‌های تک هسته‌ای  $[Mn(salophen)(N_3)]$  به یکدیگر می‌شود. علاوه بر این، وجود پیوند هیدروژنی دیگری بین اتم کربن و اتم نیتروژن آزید نیز، منجر به ایجاد شبکه سوپرا مولکولی دو بعدی می‌گردد [۴].

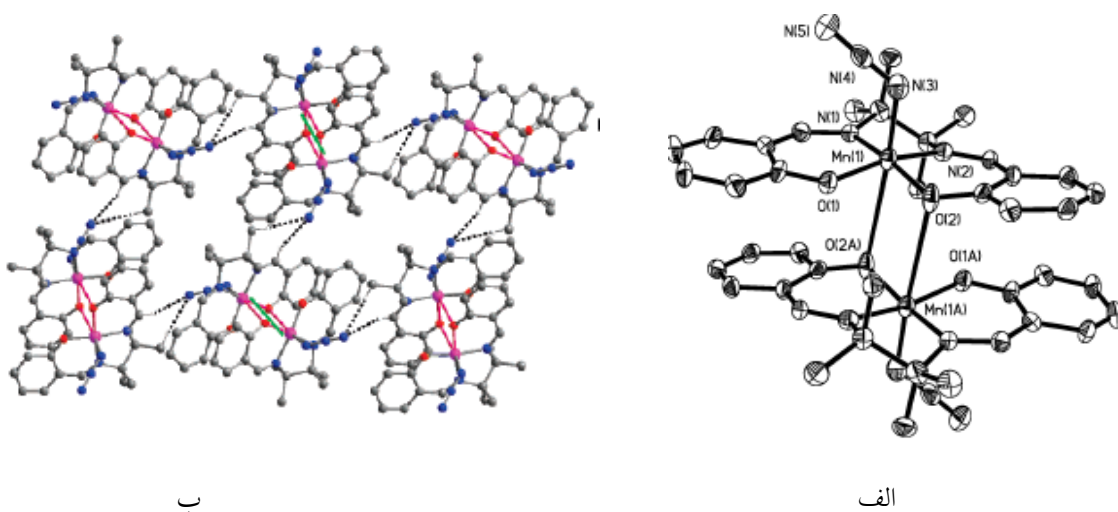
● در شکل ۱-۳-الف ساختار دیمری از فلز کادمیم با حضور لیگند انتهایی آزید مشاهده می‌شود. در طیف IR، پیک جذبی قوی در  $2070\text{ cm}^{-1}$  نشان از ارتعاش کششی لیگند آزید انتهایی است و همچنین باند پهن در ناحیه  $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  به دلیل ارتعاش پیوند  $\nu(\text{O-H})$  مولکول آب کتوردینه شده به فلز کادمیم می‌باشد.



شکل ۳-۱ الف) ساختار کریستالی کمپلکس  $[Cd_2(pbap)(OH)_2(N_3)_4]$  (ب) شبکه سه بعدی کریستال

همانطوری که از شکل ۳-۱-ب نیز قابل مشاهده است وجود برهمکنش C-H با پیوندهای  $\pi$  حلقه آروماتیک (C-H... $\pi$ ) به همراه پیوندهای هیدروژنی باعث تشکیل شبکه سه بعدی می‌گردد [۲۱].

● در شکل ۴-۱-الف ساختاری دیمری از Mn(III) آورده شده است.



شکل ۴-۱ الف) ساختار کریستالی کمپلکس  $[Mn(saltmen)(N_3)_2]$  (ب) شبکه دو بعدی کریستال

<sup>1</sup>- pbap = N-(1-pyridin-2-ylbenzylidene)-N-[2-(4-{2-[(1-pyridin-2-ylbenzylidene)amino]ethyl}piperazin-1-yl)ethyl]amine

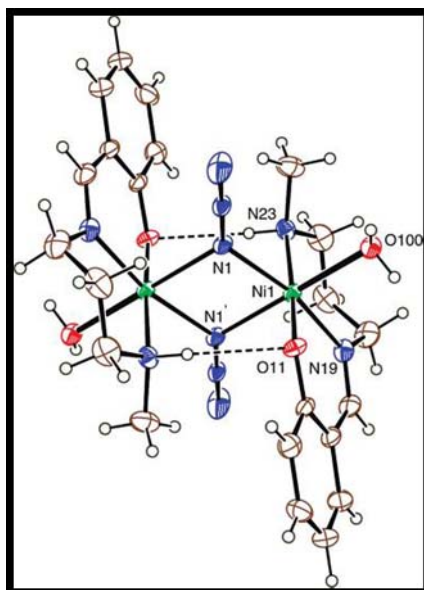
در این دایمر آزید به عنوان لیگند انتهایی بوده و لیگند شیف باز از طریق پل های فنوکسو سبب ایجاد ساختار دایمری از Mn(III) شده است. در این کمپلکس نیز، وجود پیوندهای هیدروژنی باعث ایجاد شبکه لایه ای دو بعدی می شود [۲۲].

### ۱-۳-۱-۲ آزید و پل EO

تابه امروز کمپلکس های بسیار زیادی با پل های آزیدی EO تعیین ساختار شده است [۱۷، ۱۶، ۱، ۲۳] - در این بخش به اختصار به سه مورد از کمپلکس های حاوی لیگند آزیدی EO اشاره می کنیم.

● همانطور که در شکل ۵-۱ دیده می شود، آزید با برقراری پل بین دو فلز نیکل، سبب ایجاد دایمر

می شود.

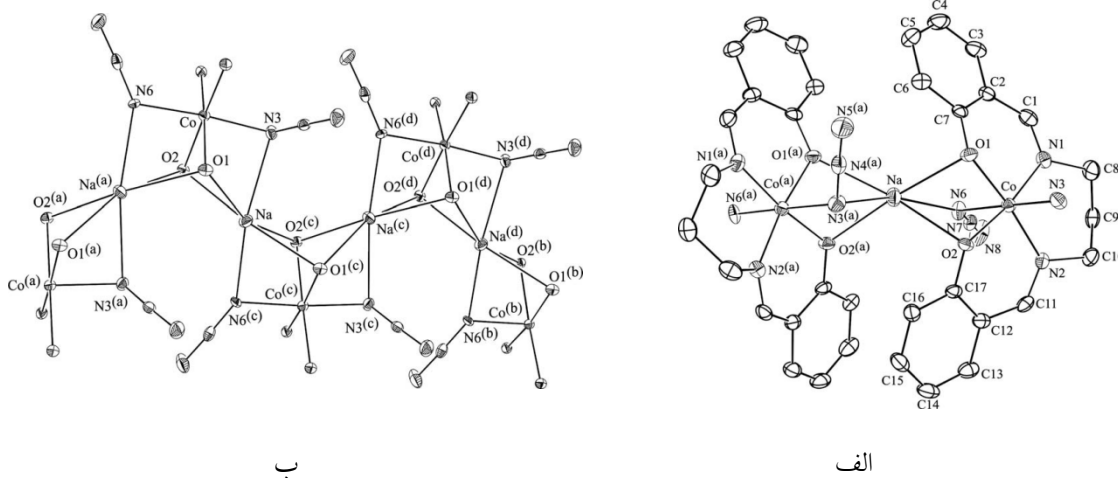


شکل ۵-۱ ساختار کریستالی کمپلکس  $[Ni_2L'(N_3)_2(H_2O)_2]$

<sup>1</sup>- HL= (2-[(3-Methylamino-propylimino)-methyl]-phenol)

اتم هیدروژن آمین در یک پیوند هیدروژنی درون دیمری به اتم اکسیژن فنوکسو متصل می‌شود. همچنین هر دو اتم هیدروژن مولکول آب در پیوند هیدروژنی بین مولکولی قوی درگیر می‌باشند. وجود این پیوندهای هیدروژنی سبب تشکیل زنجیرهای تک بعدی از کمپلکس مورد نظر می‌شود. لازم به توضیح است که در مورد لیگندهای شیف‌باز مشتق شده سالیسیل آلدهیدی با دهنده‌های N,N,O، بین لیگند آزید و اتم اکسیژن فنوکسو در پل کردن مراکز فلزی به یکدیگر، رقابت سختی وجود دارد اما همانطوری که در این ساختار دیده می‌شود لیگند آزید در پل کردن مراکز فلزی بر گروه فنوکسو، غالب شده است [۲۶].

● مثال دیگر، پلیمر کئوردیناسیونی جالبی از فلز کبالت می‌باشد که در شکل ۱-۶ دیده می‌شود.



شکل ۱-۶ ساختار کریستالی کمپلکس  $\{Na[Co^{III}(\mu\text{-salpn}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]\}_n$  (ب) زنجیر پلیمری کریستال

همانطوری که از زنجیر پلیمری ساختار نیز قابل رویت است لیگند سالپن به عنوان لیگند پل کننده عمل کرده و از طریق دو اتم اکسیژن فنولات، به یک یون کبالت و دو یون سدیم متصل می‌شود. لیگند آزید با شیوه کئوردیناسیونی  $\mu\text{-}(1,1)$  سبب ایجاد پل بین یک فلز واسطه (Co) و یک فلز قلیایی (Na) می‌شود [۲۰].

<sup>1</sup>- H<sub>2</sub>salpn= (N,N'-bis(salicylidene)-1,3-diaminopropane)