

الله محمد بن

١٠٢٥٧٤



دانشگاه گجرات

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

عنوان:

سنتز، شناسایی، تعیین ساختار و مطالعه الکتروشیمی

کمپلکسهای تک هسته ای و دوهسته ای مس (II) با

لیگاندهای فنیل سیانامید ومشتقات آنها

استاد راهنما:

دکترعلیرضا رضوانی

استاد مشاور:

دکترحسن حدادزاده

تحقیق ونگارش:

هادی اسفندیاری

خرداد ۸۷

۱۰۲۵۷۴

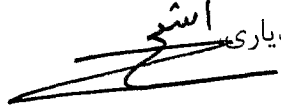
کتابخانه مرکزی دانشگاه گجرات

۱۰۲۵۷۴

بسمه تعالی


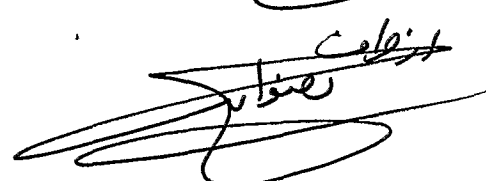
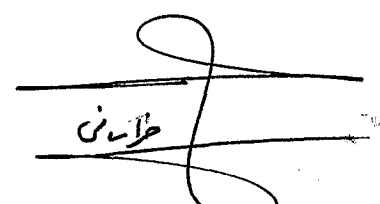

این پایان نامه با عنوان .سنتز، شناسایی، تعیین ساختار و مطالعه الکتروشیمی کمپلکسهای تک هسته ای و دو هسته ای مس (II) با لیگاندهای فنیل سیانامید ومشتقات آنها . قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی توسط دانشجو هادی اسفندیاری تحت راهنمایی استاد پایان نامه دکتر علیرضا رضوانی تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

(نام و امضاء دانشجو)

هادی اسفندیاری


۵

این پایان نامه ... واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۲۵/۳/۸۷ توسط هیئت داوران بررسی و درجه ... به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما: دکتر علیرضا رضوانی		
استاد مشاور: دکتر حسن حدادزاده		
داور ۱: دکتر مزگان خراسانی مطلق		
داور ۲: دکتر حسن منصوری ترشیزی		

نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر حمید رضا شاطریان





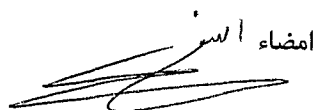
تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب هادی اسفندیاری تأیید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان‌نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می‌باشد

نام و نام خانوادگی دانشجو: هادی اسفندیاری

امضاء ^{اسفندیاری}



1397/10/1

تقدیم به:

پدر بزرگوار و مادر مهربانم و خواهران فداکارم

که همواره در زیر سایه شان زیسته ام

سپاسگزاری

با سپاس از خداوندگار هستی

با تشکر از استاد راهنمای گرانقدرم دکتر رضوانی که با صبر و متانت در این مدت از هیچ کوششی دریغ نکردند.

از دکتر حدادزاده استاد مشاور محترم بسیار سپاسگزارم.

با سپاس و تشکر از سرکار خانم دکتر سراوانی، که فداکارانه در این مسیر مرا همراهی نمودند.

با تشکر از سرکار خانم اکبرزاده و آقای خالد قاسمی به خاطر زحمات فراوان و همکاری صمیمانه شان و با سپاس فراوان از دانشجویان دکتری آقایان صالحی ، منصوری ، فیضی ، طاهری، قشنگ و دوستان

بسیار عزیزم آقایان صادقی و مسعودی

از تمام کسانی که در این مسیر یاور و همراه من بودند سپاسگزارم

چکیده

در این تحقیق ما چندین کمپلکس تک هسته ای از مس(II)، $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{L}][\text{PF}_6]$ که L آنیون‌هایی شامل (pcyd) (4-Mepcyd)، (2-Clpcyd)، (2,5Cl₂pcyd) و یک کمپلکس دوهسته ای $[\{\text{Cu}(\text{phen})_2\}_2(\mu\text{-apc})][\text{PF}_6]_3$ که L ، ۴- آزو فنیل (سیانامیدو) بنزن است سنتز کرده و بوسیله آنالیز عنصری و روش‌های طیف بینی ¹H NMR، IR، UV- vis آنها را شناسایی کردیم.

کمپلکس $[\text{Cu}(\text{phen})_2(2,5\text{Cl}_2\text{pcyd})][\text{PF}_6] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ با یک مولکول استن و فرمول ساده $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_6\text{F}_6\text{Cl}_2\text{PCu}$ متبلور شد. سیستم بلوری این کمپلکس تری کلینیک و گروه فضایی $\text{P}\bar{1}$ می باشد. مقادیر $R_1 = 0.0276$ $R_w = 0.0692$ است. ابعاد بلوری این ترکیب در زیر آمده است.

$$\begin{aligned} a &= 9.2086(6) \text{ \AA} & \alpha &= 107.8210(10)^\circ \\ b &= 13.3117(9) \text{ \AA} & \beta &= 104.6180(10)^\circ \\ c &= 15.5313(10) \text{ \AA} & \gamma &= 104.1670(10)^\circ. \end{aligned}$$

انتقالات LMCT و پتانسیلهای شیمیایی آنها با کمپلکس‌های روتنیم مقایسه شد.

کمپلکس دو هسته ای $[\{\text{Cu}(\text{phen})_2\}_2(\mu\text{-apc})][\text{PF}_6]_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ در سیستم تری کلینیک متبلور شد. گروه فضایی آن $\text{P}\bar{1}$ می باشد و مقادیر $R_1 = 0.0541$ و $R(\text{int}) = 0.0685$ است. ابعاد بلوری این ترکیب در زیر آمده است.

$$\begin{aligned} a &= 12.7700(19) \text{ \AA} & \alpha &= 74.893(3) \text{ deg} \\ b &= 13.1230(16) \text{ \AA} & \beta &= 84.568(4) \text{ deg} \\ c &= 20.855(3) \text{ \AA} & \gamma &= 82.277(4) \text{ deg} \end{aligned}$$

هر دویون مس(II) پنج کئوردینه هستند و به لیگاند پل ۴- آزو فنیل (سیانامیدو) بنزن متصل هستند. گروه سیانامید در لیگاند پل به یونهای مس از طریق نیتروژن سیانو و هم نیتروژن آمیدو متصل است.

کلمات کلیدی: تک هسته ای، کمپلکس مس(II)، فنیل سیانامید، تری کلینیک

عنوان مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: شیمی مس
۱	۱-۱- مقدمه
۴	۲-۱- عنصر مس
۴	۳-۱- ترکیبات مس
۴	۱-۳-۱- حالت اکسایش مس (I)، d^{10}
۵	۱-۳-۱- کمپلکسهای کو ئیورو
۷	۳-۳-۱- حالت اکسایش مس (II)، d^9
۱۰	۴-۱- خواص طیفی و مغناطیسی
۱۲	۵-۱- ترکیبات دوتایی مس (II)
۱۲	۶-۱- ترکیبات دوتایی هالوژن دار
۱۳	۷-۱- نمکهای اکسی اسیدها
۱۵	۸-۱- ترکیبات چند هسته ای با خواص مغناطیسی غیر عادی
۱۷	۹-۱- ترکیبات مس (III)
۱۹	فصل دوم: شیمی کئوردیناسیون لیگاندهای فنیل سیانامید
۲۰	۱-۲- مقدمه
۲۱	۲-۲- فنیل سیانامید
۲۱	۱-۲-۲- فنیل سیانامیدهای خنثی
۲۳	۲-۲-۲- فنیل سیانامیدهای آنیونی
۲۴	۳-۲- شیمی کئوردیناسیون فنیل سیانامیدها

۲۴	۱-۳-۲- ساختار هندسی فنیل سیانامیدها
۲۵	۴-۲- تبادلات آنتی فرو مغناطیس
۲۷	۵-۲- کمپلکسهای mixed valence
۲۹	۶-۲- کمپلکس های گزارش شده از فنیل سیانامید
۲۹	۱-۶-۲- کمپلکس های روتنیم
۲۹	۱-۱-۶-۲- کمپلکس های تک هسته ای روتنیم
۳۰	۲-۱-۶-۲- کمپلکس های دو هسته ای روتنیم
۳۰	۲-۶-۲- کمپلکس های پلاتین، پالادیم و نیکل
۳۲	۳-۶-۲- کمپلکس های مس و نقره
۳۵	۴-۶-۲- کمپلکسهای آهن، کبالت، منگنز و رودیم
۳۷	فصل سوم: بخش تجربی
۳۸	۱-۳- دستگاهها و مواد شیمیایی مورد استفاده
۳۸	۱-۱-۳- دستگاهها
۳۸	۲-۱-۳- مواد شیمیایی
۳۸	۲-۳- سنتز کمپلکس
۳۸	۱-۲-۳- سنتز $[Cu(phen)_2Cl]PF_6$
۳۹	۳-۳- سنتز لیگاند فنیل سیانامید خنثی
۳۹	۱-۳-۳- تهیه مشتق تیو اوره
۳۹	۲-۳-۳- تبدیل مشتق تیو اوره به نمک فنیل سیانامید
۴۱	۴-۳- سنتز لیگاند ۴-میتل فنیل سیانامید خنثی
۴۱	۵-۳- سنتز لیگاند ۲- کلرو فنیل سیانامید خنثی
۴۱	۶-۳- سنتز لیگاند ۵،۲ دی کلرو فنیل سیانامید خنثی
۴۲	۷-۳- سنتز لیگاند ۴-آزو(فنیل سیانامید) بنزن خنثی
۴۲	۸-۳- سنتز نمک تالییم (I) فنیل سیانامید

۴۳	۹-۴- سنتز نمک تالیوم (I) ۴- متیل فنیل سیانامید
۴۳	۱۰-۳- سنتز نمک تالیوم (I) ۲- کلروفنیل سیانامید
۴۳	۱۱-۳- سنتز نمک تالیوم (I) ۵-۲،۵ دی کلروفنیل سیانامید
۴۴	۱۲-۳- سنتز نمک تالیوم (I) آزو (فنیل سیانامیدو) بنزن
۴۴	۱۳-۳- سنتز کمپلکس $[\text{Cu}(\text{phen})_2(4\text{-methylpcyd})][\text{PF}_6]$
۴۵	۱۴-۳- سنتز کمپلکس $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{pcyd})][\text{PF}_6]$
۴۵	۱۵-۳- سنتز کمپلکس $[\text{Cu}(\text{phen})_2(2\text{-Clpcyd})][\text{PF}_6]$
۴۶	۱۶-۳- سنتز کمپلکس $[\text{Cu}(\text{phen})_2(2,5\text{-Cl}_2\text{pcyd})][\text{PF}_6]$
۴۶	۱۷-۳- سنتز کمپلکس $\{[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2(\mu\text{-azo phenyle pcyd})\}[\text{PF}_6]_3$
۴۷	۱۸-۳- نتایج آنالیز عنصری
۴۸	فصل چهارم بحث و بررسی نتایج
۴۹	۱-۴- بررسی طیف زیر قرمز (IR)
۵۲	۲-۴- بررسی طیف الکترونی (UV-vis)
۵۴	۳-۴- بررسی طیف های $^1\text{H-NMR}$
۵۶	۴-۴- بررسی ساختار بلوری کمپلکس $[\text{Cu}(\text{phen})_2(2,5\text{-Cl}_2\text{pcyd})][\text{PF}_6]$
۶۰	۵-۴- مطالعات الکتروشیمی کمپلکسهای $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{L})][\text{PF}_6]$
۶۱	۶-۴- بررسی ساختار بلوری کمپلکس $\{[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2(\mu\text{-apc})\}(\text{PF}_6)_3$
۶۵	۷-۴- مطالعه الکتروشیمی کمپلکس $\{[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2(\mu\text{-apc})\}(\text{PF}_6)_3$
۶۶	۸-۴- آینده نگری
۶۷	مراجع
۷۲	پیوستها

فهرست جداول

صفحه	عنوان جدول
۳	جدول (۱-۱): حالات اکسیداسیون و استرئو شیمی مس
۲۷	جدول ۱-۲: جایابی پروتونها در کمپلکس $[\{(NH_3)_5Ru\}_2(\mu-Me_2dicyd)]^{4+}$
۵۰	جدول (۱-۴): فرکانس ارتعاشی $\nu(C\equiv N)$ در لیگاندهای فنیل سیانامید خنثی ^(a)
۵۰	جدول (۲-۴): فرکانس ارتعاشی $\nu(N=C=N)$ در نمکهای تالیپ (I) لیگاندهای فنیل سیانامید ^(a)
۵۱	جدول (۳-۴): فرکانس ارتعاشی $\nu(N=C=N)$ در کمپلکس های تک هسته ای Cu(II)
۵۳	جدول (۴-۴): طیف الکترونی کمپلکس های تک هسته ای و دو هسته ای Cu(II) با لیگاندهای فنیل سیانامید در ناحیه مرئی با غلظت $10^{-2} M$
۵۳	جدول (۵-۴): طیف الکترونی کمپلکس های تک هسته ای Cu(II) با لیگاندهای فنیل سیانامید در ناحیه مرئی با غلظت $10^{-2} M$
۵۵	جدول (۶-۴): ضرائب پاسکال
۵۶	جدول (۷-۴): مقادیر ممان مغناطیسی برای تعدادی از کمپلکسهای تک هسته ای Cu(II)
۵۸	جدول (۸-۴) داده های کامل کریستالوگرافی کمپلکس $[Cu(phen)_2(2,5-Cl_2pcyd)][PF_6](CH_3)_2CO$
۶۱	جدول (۹-۴): پتانسیل کاهش مربوط به کمپلکس های تک هسته ای با لیگاند های فنیل سیانامید بر حسب mv
۶۳	جدول (۱۰-۴) داده های کامل کریستالوگرافی کمپلکس $\{[Cu(phen)_2]_2(\mu-apc)\}(PF_6)_3 \cdot 2(CH_3)_2CO$

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۶	شکل (۱-۱) - ساختار کمپلکس $[\text{Cu}(\text{LBF}_2)(\text{CO})]$
۷	شکل (۲-۱) - $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$
۸	شکل (۳-۱) - $\text{Cu}_4\text{OCl}_6\text{L}_4$
۹	شکل (۴-۱) - ساختار کمپلکس $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$
۱۰	شکل (۵-۱) - کمپلکس $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$
۱۲	شکل (۶-۱) - کمپلکس $\text{Cu}(\text{DPM})_2$
۱۷	شکل (۷-۱) کمپلکس مس دو هسته ای با پل کریوکسیلات
۱۷	شکل (۸-۱) نمودار وابستگی μ_{eff} به درجه حرارت
۱۹	شکل (۹-۱) - نمایش واحد ساختمانی که اسکلت ترکیب $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O})_3(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 16/3\text{H}_2\text{O}$ را تشکیل می دهد
۲۰	شکل (۱۰-۱) کمپلکس $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2^-$
۲۰	شکل (۱-۲): $\text{Cu}(\text{DCNQI})_2$
۲۲	شکل (۲-۲): ۴، ۴'-آزیدو(فنیل سیانامید)
۲۲	شکل (۳-۲): ساختار کریستالی dicydH_2
۲۳	شکل (۴-۲) دو ساختار رزونانسی آنیون فنیل سیانامید
۲۴	شکل (۵-۲) اوربیتالهای مولکولی آنیون فنیل سیانامید
۲۴	شکل (۶-۲) فنیل سیانامید خنثی
۲۵	شکل (۷-۲) فنیل سیانامید آنیونی
۲۵	شکل (۸-۲) کئوردیناسیون یون فلزی به لیگاند فنیل سیانامید

- شکل (۹-۲) جفت شدن آنتی فرو مغناطیس دو یون فلزی با اسپین ۱/۲ ۲۶
- شکل (۱۰-۲) اوربیتالهای مولکولی $dicyd^{2-}$ ۲۶
- شکل (۱۱-۲) نمودار انرژی آزاد تسهیم نامتناسب کمپلکسهای mixed valence ۲۸
- شکل (۱۲-۲): ساختار بلوری کمپلکس $[Ru(NH_3)_5(2,3-Cl_2pcyd)]^{2+}$ ۳۰
- شکل (۱۳-۲): ساختار بلوری کمپلکس ۳۱
- $mer-,mer-[\{(NH_3)_3Ru(bpy)\}_2(\mu-dicyd)]^{4+}$
- شکل (۱۴-۲): کمپلکس $[Ni(imd)(2-Clpcyd)]$ ۳۲
- شکل (۱۵-۲): ساختار بلوری کمپلکس $[Pd(trpy)(2,6-Cl_2pcyd)][PF_6]$ ۳۳
- شکل (۱۶-۲): ساختار بلوری کمپلکس $[(Cu(bpy)(pcyd))_2(\mu-pcyd)_2]$ ۳۳
- شکل (۱۷-۲): ساختار بلوری کمپلکس $[Cu(phen)(CH_3CO_2)]_2(\mu-3-Clpcyd)_2$ ۳۵
- شکل (۱۸-۲): ساختار بلوری کمپلکس $[(TPP)Fe^{III}(2,5-Cl_2pcyd)]$ ۳۷
- شکل (۱-۳) لیگاند ۴-متیل فنیل سیانامید خنثی ۴۱
- شکل (۲-۳) لیگاند ۲-کلرو فنیل سیانامید خنثی ۴۱
- شکل (۳-۳) لیگاند ۵،۲-دی کلرو فنیل سیانامید خنثی ۴۱
- شکل (۴-۳) لیگاند ۴-آزو(فنیل سیانامیدو)بنزن خنثی ۴۲
- شکل (۵-۳) نمک تالییم ۴-متیل (I) فنیل سیانامید ۴۳
- شکل (۶-۳) نمک تالییم (I) ۲-کلرو فنیل سیانامید ۴۳
- شکل (۷-۳) نمک تالییم (I) ۵،۲-دی کلرو فنیل سیانامید ۴۳
- شکل (۸-۳) نمک تالییم (I) ۴-آزو (فنیل سیانامیدو)بنزن ۴۴
- شکل (۱-۴) ORTEP کمپلکس $[Cu(phen)_2(2,5-Cl_2pcyd)][PF_6] \cdot (CH_3)_2CO$ ۵۹
- شکل (۲-۴) ORTEP کمپلکس دو هسته ای $[\{Cu(phen)_2\}_2(\mu-apc)](PF_6)_3 \cdot 2(CH_3)_2CO$ ۶۲

اختصارات

DMGH	dimethylglyoxime monoanion
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid
Terpy	terpyridine
DPM	Ph,PCH,PPh
Dicyd	diphenylcyanamido
Pcyd	phenylcyanamido
Py	pyridine
Bp	4,4'-dicyanamidobiphenyl)
Phen	1,10- phenanthroline
Bzpy	benzylpyridine
Bpm	bipyrimidine
TPP	tetraphenylporphyrin
Thd	2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione)

فصل اول:

شیمی کئوردیناسیون مس

مس دارای یک الکترون منفرد در لایه خارجی S بعد از لایه پر $3d$ می باشد ولی می توان آنرا در گروه I طبقه بندی کرد ، به استثنای تشابه استوکیومتری در حالت اکسیداسیون I + وجه اشتراک کمی با فلزات قلیایی دارد . موثر بودن لایه پر d در مقایسه با یک لایه پر گاز نجیب برای حفاظت الکترون S از تأثیر بار هسته خیلی کمتر است و بنا براین نخستین پتانسیل یونیزاسیون Cu خیلی بیشتر از نخستین پتانسیل یونیزاسیون فلزات قلیایی است . در مس چون الکترونها لایه d هم در پیوند فلزی دخالت دارند ، گرمای تصعید و نقطه ذوب آن نیز از فلزات قلیایی خیلی بیشتر است. این عوامل مس را در طبقه فلزات نجیب قرار می دهد و باعث می شود که ترکیبات مس بیشتر کووالانسی باشند و در نتیجه انرژی های شبکه ای این ترکیبات بیشتر است دومین و سومین پتانسیل یونیزاسیون خیلی کمتر از فلزات قلیایی است و این به طور نسبی خصلت فلزی واسطه را که با وجود یونها ی پارامگنتیک رنگی و وجود کمپلکس در حالت اکسیداسیون II و III نشان داده می شود مورد توجه قرار می دهد . حتی در حالت اکسیداسیون I نیز مس تعداد زیادی کمپلکس مشابه کمپلکس های فلزات واسطه ، به عنوان مثال ، کمپلکس هایی با اولفین ها تشکیل می دهد. بین مس و فلزات سنگین تر Ag, Au فقط شباهت متوسطی وجود دارد. حالات اکسیداسیون و استرئوشیمی مس در جدول (۱-۱) خلاصه شده است . در حالی که وجود ترکیبات پایدار از مس (۰) تأیید نشده است ، به نظر می رسد که ترکیبات حد واسط فعال از این درجه اکسیداسیون در بعضی از واکنشها تشکیل می شود. [۱]

جدول (۱-۱): حالات اکسیداسیون و استرئو شیمی مس

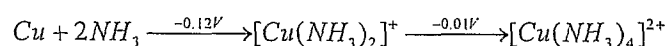
حالت اکسیداسیون	عدد کوئوردیناسیون	شکل فضائی	مثال
$\text{Cu}^{\text{I}}, d^{10}$	۲	خطی	$\text{Cu}_2\text{O}, \text{KCuO}, \text{CuCl}_2^-$
	۳	مسطح	$\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2], [\text{Cu}(\text{SPMe}_3)_3]\text{ClO}_4$
$\text{Cu}^{\text{II}}, d^9$	۴	چهار وجهی	$\text{CuI}, [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
	۵	دو هرمی با قاعده مثلث	$[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{I}]^+, [\text{CuCl}_5]^{3-}, [\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$
	۵	هرم با قاعده مربع	جامد $[\text{Cu}(\text{DMGH})_3]_2$
	۴ ^{a,b}	چهار وجهی منحرف شده	$\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$
	۴ ^{b,a}	مربع مسطح	$\text{CuO}, \{\text{Cupy}_4\}^{2+}, (\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$
$\text{Cu}^{\text{III}}, d^8$	۶	هشت وجهی	$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$
	۴	مربع مسطح	KCuO_2
	۶	هشت وجهی	K_3CuF_6

a متداولترین حالات

b این سه مورد اغلب بطور دقیق از هم قابل تمیز نیستند.

مس به صورت فلز ، سولفورها ، آرسنورها ، کلورورها و کربناتها در طبیعت یافت می شود این فلز را می توان بوسیله برشته کردن اکسید کانی مس و ذوب فلز استخراج کرد یا به وسیله شستشو دادن کانی های مس، مس را از محلول های سولفات آن از راه الکترولیز رسوب داد. مس فلزی قرمز رنگ، مقاوم، نرم و قابل مفتول شدن است و بعد از نقره دومین فلزی است که هدایت الکتریکی و حرارتی آن زیاد است. در بعضی از آلیاژها مثل برنج به کار برده می شود و کاملاً در طلا حل می شود. فقط به طور سطحی در هوا اکسید می گردد و بعضی اوقات یک پوشش سبز رنگ هیدروکسی کربنات و هیدروکسی سولفات تشکیل می شود.

مس در حرارت قرمز با اکسیژن ترکیب شده CuO می دهد و در درجات حرارت بالاتر Cu_2O تولید می شود. با گوگرد ترکیب شده Cu_2S یا یک شکل غیر استوکیومتری از این ترکیب حاصل می گردد. هالوژن ها بر روی مس اثر می کنند ولی اسید های غیر اکسید کننده یا اسید های رقیق کمپلکس نشدنی در غیاب هوا بر مس اثر ندارند. مس به آسانی در اسید نیتریک و اسید سولفوریک و در مجاورت اکسیژن حل می گردد. مس در محلول آمونیاک و همچنین در محلولهای سیانورپتاسیم در مجاورت اکسیژن حل می شود ، همانطور که پتانسیل های اکسیداسیون در زیر نشان می دهد :



۳-۱- ترکیبات مس

۱-۳-۱- حالت اکسایش مس $d^1, (I)$

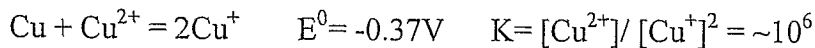
ترکیبات مس یک ظرفیتی (کوئیورو) دیامگنتیک هستند ، و جز در مواردی که رنگ در اثر آنیون یا نوارهای انتقال بار به وجود می آید بی رنگ می باشند .

پایداری نسبی حالت های کوئیورو و کوئیوریک بوسیله پتانسیلهای اکسیداسیون که در زیر داده شده است معلوم می

گردد :



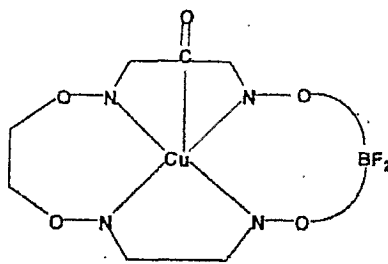
که از آنجا:



پایداری نسبی Cu^{+1} و Cu^{+2} در محلول مایی به ماهیت آنیون های سایر لیگاندهای موجود بستگی دارد و این پایداری نسبی بطور قابل ملاحظه ای با نوع حلال یا ماهیت اتم های مجاور در یک بلور تغییر می کند .

۱-۳-۲- کمپلکس های کوئیورو

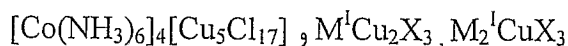
مس با لیگاندهای ساده (مانند یون های هالوژن ، آمین ها) ، کوئورینه شده و تقریباً در کلیه موارد چهار وجهی است [۲]. ترکیبات مجزا با کوئوردیناسیون ۲ و ۳ از یون کوئیورو در حالت جامد شناخته نشده است ، (برخلاف Ag^{+1} و Au^{+1}) اگر چه Cu^+ در Cu_2O و KCuO دارای کوئوردیناسیون دو بوده و بصورت خطی است . با لیگاند CO کمپلکس های تک هسته ای و دوهسته ای از مس (I) سنتز شده است شکل (۱-۱) (۳-۴).



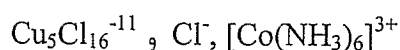
شکل (۱-۱) - ساختار کمپلکس $[\text{Cu}(\text{LBF}_2)(\text{CO})]$

در میان ترکیباتی که شامل Cu^{+1} با کوئوردیناسیون چهار وجهی بوده و

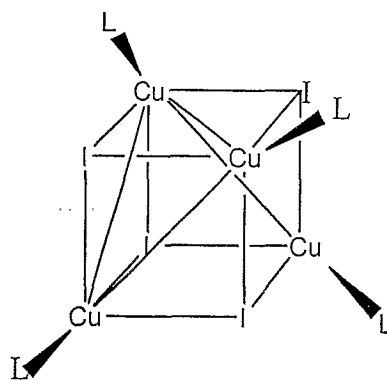
ساختمان آنها کاملاً مشخص شده است ، ترکیبات با فرمولهای



را می توان ذکر کرد . ترکیبات دو نمونه اول به ترتیب از زنجیر های ساده و دو تایی چهار وجهی های CuX_4 تشکیل شده اند که در آنها اشتراک یون های X باعث می شود که هر Cu بتواند چهار وجهی خود را کامل کند و در ترکیب آخر یون های



به نسبت ۴:۱:۱ وجود دارند . یون $Cu_5Cl_{16}^{-11}$ شامل چهار وجهی است که هر یک از آنها یک اتم Cl خود را با یک یون مرکزی Cu^+ به اشتراک می گذارد به طوری که این یون نیز کوئوردیناسیون چهاروجهی پیدا می کند مس (I) چندین نوع کمپلکس چند هسته ای تشکیل می دهد که در آنها چهار اتم Cu در گوشه های یک چهار وجهی قرار دارند . اولین نمونه از این دسته ها که شناخته شده است ترکیبات $Cu_4I_4L_4$ ($L=R_3P$ و R_3As) می باشند که در آنها روی هریک از وجوه چهار وجهی Cu_4 یک اتم I بین سه اتم مس پل زده است و به هریک از اتمهای Cu در گوشه های چهار وجهی یک لیگاند ، L ، پیوند شده است شکل (۲-۱) [۵-۸].



شکل (۲-۱) - $Cu_4I_4L_4$

ترکیبات $Cu_4OCl_6Py_4$, $[(CH_3)_4N]_4[Cu_4OCl_{10}]$ ،

$Cu_4OCl_6(Ph_3PO)_4$ دارای یک چهار وجهی از اتم های Cu هستند [۹] که یک اتم اکسیژن مرکزی را احاطه کرده اند و روی هر ضلع چهار وجهی Cu_4 یک پل کلر