

دانشگاه صنعتی نوابه نصیرالدین طوسی

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشته شیمی معدنی

سنتز و شناسایی کمپلکس های کئوردینانسی فلزات واسطه با لیگاندی بر پایه

رودانین

استاد راهنما

دکتر فلورا حشمت پور

استاد مشاور

دکتر میترا قاسم زاده

نگارش

مجتبی رضایی

چکیده:

شیمی ترکیبات بر پایه رودانین به دلیل داشتن کاربرد در صنعت و همچنین فعالیت بیولوژیکی این ترکیبات، جالب و مهم است. بنابراین ترکیب جدیدی بر پایه رودانین سنتز و با روش‌های طیف‌بینی NMR و IR و Mass شناسایی شد. مولکول $L(1)$ توسط پراش اشعه ایکس تعیین ساختار شد. در سلول واحد $L(1)$ دو ساختار که از لحاظ بلورشناسی متفاوت هستند، وجود دارد. این دو مولکول در سلول واحد از لحاظ طول پیوندها متفاوت دیده می‌شوند. رفتار $L(1)$ در مقابل فلزات واسطه $Cu(I)$ ، $Ag(I)$ و $Pd(II)$ بررسی شد و کمپلکس‌های سنتز شده با روش‌های IR، NMR و Mass شناسایی شدند. همچنین واکنش شیف- باز $L(1)$ با ترکیب بنزالدهید بررسی شد.

فصل اول - مقدمه

- ۱-۱- شیمی نقره ۱
- ۲-۱- شیمی پالادیم ۳
- ۳-۱- شیمی مس ۳
- ۴-۱- نقره (I) ۴
- ۱-۴-۱- کمپلکس‌های نقره (I) با لیگاندهای حاوی گروه کوئوردینه شونده نیتروژن ۷
- ۲-۴-۱- کمپلکس‌های نقره (I) با لیگاندهای حاوی گروه کوئوردینه شونده اکسیژن ۱۶
- ۳-۴-۱- کمپلکس‌های نقره (I) با لیگاندهای حاوی گروه کوئوردینه شونده گوگرد ۲۱
- ۵-۱- پالادیم (II) ۲۶
- ۱-۵-۱- کمپلکس‌های پالادیم (II) با لیگاندهای گوگرددار ۲۶
- ۲-۵-۱- کمپلکس‌های پالادیم (II) با لیگاندهای نیتروژن‌دار ۲۹
- ۶-۱- مس (I) و (II) ۳۳
- ۱-۶-۱- کمپلکس‌های مس (I) و (II) با لیگاندهای نیتروژن‌دار ۳۳
- ۲-۶-۱- کمپلکس‌های مس (I) و (II) با لیگاندهای گوگرددار ۴۰
- ۷-۱- بررسی اهمیت زیستی لیگاندهای طبقه رودانین ۴۴

فصل دوم - بخش تجربی

- ۵۰-۱.۲- اطلاعات اولیه
- ۵۰-۱.۱.۲- حلال‌ها و واکنش‌گرها
- ۵۰-۲.۲- وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده
- ۵۱-۳.۲- تهیه لیگاند $L_{(1)}$
- ۵۲-۴.۲- بررسی واکنش لیگاند $L_{(1)}$ با نمک $CuCl_2 \cdot 2H_2O$
- ۵۲-۱.۴.۲- بررسی واکنش لیگاند $L_{(1)}$ با نمک $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ به نسبت ۱ به ۱ از لیگاند و فلز
- ۵۳-۲.۴.۲- بررسی واکنش لیگاند $L_{(1)}$ با نمک $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ به نسبت ۱ به ۲ از لیگاند و فلز
- ۵۴-۵.۲- بررسی واکنش لیگاند $L_{(1)}$ با نمک $AgNO_3$
- ۵۴-۱.۵.۲- بررسی واکنش لیگاند $L_{(1)}$ با نمک $AgNO_3$ به نسبت ۱ به ۱ از لیگاند و فلز
- ۵۵-۲.۵.۲- بررسی واکنش لیگاند $L_{(1)}$ با نمک $AgNO_3$ به نسبت ۱ به ۲ از لیگاند و فلز
- ۵۶-۶.۲- بررسی واکنش لیگاند $L_{(1)}$ با $PdCl_2$
- ۵۶-۱.۶.۲- بررسی واکنش لیگاند $L_{(1)}$ با $PdCl_2$ به نسبت ۱ به ۲ از لیگاند و فلز
- ۵۷-۲.۶.۲- بررسی واکنش لیگاند $L_{(1)}$ با $PdCl_2$ به نسبت ۲ به ۱ از لیگاند و فلز
- ۵۸-۷.۲- تهیه لیگاند $L_{(2)}$
- ۵۹-۸.۲- بررسی واکنش لیگاند $L_{(2)}$ با $PdCl_2$ به نسبت ۲ به ۱ از لیگاند و فلز

فصل سوم - بحث و نتیجه گیری

- ۶۱-۱.۳- بررسی نتایج و داده‌های ترکیبات سنتز شده
- ۶۱-۲.۳- لیگاند $L_{(1)}$
- ۶۲-۱.۲.۳- بررسی داده‌های طیفی $L_{(1)}$
- ۷۰-۲.۲.۳- بررسی داده‌های کریستالوگرافی $L_{(1)}$
- ۷۴-۳.۳- بررسی نتایج تشکیل کمپلکس لیگاند $L_{(1)}$ با $CuCl$ به نسبت ۱ به ۱ از لیگاند و فلز (کمپلکس ۱)
- ۷۴-۱.۳.۳- بررسی داده‌های طیفی کمپلکس ۱
- ۸۱-۴.۳- بررسی نتایج تشکیل کمپلکس لیگاند $L_{(1)}$ با $CuCl$ به نسبت ۱ به ۲ از لیگاند و فلز (کمپلکس ۲)
- ۸۲-۱.۴.۳- بررسی داده‌های طیفی کمپلکس ۲
- ۸۸-۵.۳- بررسی نتایج تشکیل کمپلکس لیگاند $L_{(1)}$ با $AgNO_3$ به نسبت ۱ به ۱ از لیگاند و فلز (کمپلکس ۳)
- ۸۹-۱.۵.۳- بررسی داده‌های طیفی کمپلکس ۳
- ۹۶-۶.۳- بررسی نتایج تشکیل کمپلکس لیگاند $L_{(1)}$ با $AgNO_3$ به نسبت ۱ به ۲ از لیگاند و فلز (کمپلکس ۴)
- ۹۶-۱.۶.۳- بررسی داده‌های طیفی کمپلکس ۴
- ۱۰۴-۷.۳- بررسی نتایج تشکیل کمپلکس لیگاند $L_{(1)}$ با $PdCl_2$ به نسبت ۱ به ۲ از لیگاند و فلز (کمپلکس ۵)
- ۱۰۴-۱.۷.۳- بررسی داده‌های طیفی کمپلکس ۵
- ۱۱۰-۸.۳- بررسی نتایج تشکیل کمپلکس لیگاند $L_{(1)}$ با $PdCl_2$ به نسبت ۲ به ۱ از لیگاند و فلز (کمپلکس ۶)
- ۱۱۰-۱.۸.۳- بررسی داده‌های طیفی کمپلکس ۶

۱۱۶	۹.۳- لیگاند $L(2)$
۱۱۸	۱.۹.۳- بررسی داده‌های طیفی لیگاند $L(2)$
۱۲۲	۱۰.۳- بررسی نتایج تشکیل کمپلکس $L(2)$ با $PdCl_2$
۱۲۳	۱.۱۰.۳- بررسی داده‌های طیفی کمپلکس ۷

فصل اول

مقدمه

کمپلکس‌های کوئوردینانسی فلزات واسطه با توجه به تنوع لیگاندها و فلزات مورد استفاده موجب تشکیل کمپلکس‌هایی با آرایش هندسی مختلف می‌شود. در دهه اخیر، بررسی رفتار لیگاندهای مختلف حاوی هترواتم‌های گوناگون در مقابل فلزات واسطه، توجه بسیاری از گروه‌های پژوهشی را به خود جلب کرده است. از دسته کمپلکس‌های تهیه شده تا کنون، کمپلکس‌های یون‌های فلزی مانند یون نقره، مس (I) و (II) به دلیل وجود این دو یون در سیستم بیولوژیکی بسیار با اهمیت هستند. همچنین کمپلکس‌های حاوی پالادیم در مقابله با سلول‌های سرطانی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این‌جا، به چکیده‌ای در مورد شیمی این فلزات و سه یون فلزی می‌پردازیم.

۱.۱- شیمی نقره

نقره (عدد اتمی ۴۷، وزن اتمی ۱۰۷/۸۹) به همراه مس و طلا، گروه یازده جدول تناوبی را تشکیل می‌دهند، که از زمان‌های بسیار دور به صورت طبیعی شناخته شده و در ضرب سکه مورد استفاده قرار می‌گرفت.

فراوانی نقره در طبیعت همواره پایین بوده، ولی در نتیجه کشف روش‌های استخراج، این فلز تبدیل به عنصری حیاتی برای ضرب سکه در تمدن‌های ابتدایی شد. نقره ترکیبات پایداری با گوگرد تشکیل می‌دهد، مانند «آرژنتیت»^۱ (Ag_2S) که سنگی معدنی با موارد استفاده بسیار گسترده است. از دیگر سنگ‌های معدنی نقره، اکسیدها، کربنات‌ها و «هورن سیلور»^۲ $AgCl$ هستند که از تاثیر آب نمک بر فلز نقره تشکیل می‌شوند. نقره به چند روش از قبیل تغلیظ سنگ معدن آن به وسیله‌ی شناورسازی در آب و همچنین استفاده از سیانید و اکسیژن به منظور تولید سیانید نقره (I)، استخراج می‌شود. خالص‌سازی نهایی معمولاً به وسیله‌ی

^۱. Argentite
^۲. Horn Silver

فرایند الکترولیز انجام می‌شود، هر چند بازیافت یا جداسازی امروزه بیشتر در خلال خالص سازی فلزات دیگر انجام می‌شود.

به عنوان مثال در خالص سازی الکترولیتی مس، یک لایه لجنی شکل در آند ایجاد می‌شود که می‌تواند غنی از نقره باشد. از این لایه‌ی لجنی با استفاده از اسید سولفوریک داغ و فلزات قلیایی، نمک‌های نقره تغلیظ می‌شوند [۱].

نقره فلزی با هدایت الکتریکی و گرمایی بالا است، در نتیجه یک هادی با قابلیت بالا ولی گران قیمت محسوب می‌شود. حدود ۳۰٪ نقره برای تولید هالیدهای نقره در صنعت عکاسی به کار رفته و بیشتر آن به صورت فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. فلز نقره به عنوان کاتالیزور، به خصوص در اکسیداسیون جزئی اتیلن به اکسید اتیلن، به کار می‌رود.

نقره عنصر میانی گروه مس، نقره و طلا و دارای آرایش الکترون $4d^{10}5s^1$ است. این عناصر در انتهای سری فلزات واسطه قرار می‌گیرند. اگر چه در میان گروه‌ها ارتباط قابل تشخیصی میان پایداری حالت‌های اکسیداسیون و موقعیت عناصر در جدول تناوبی وجود دارد، پایداری حالت‌های اکسیداسیون در این گروه بی‌همتا است.

پتانسیل یونیزاسیون، خاصیتی وابسته به تعادل میان تاثیرات اندازه یون و بار یون، اثر پوششی اوربیتال‌ها و وجود پایداری نشات گرفته از آرایش الکترونی d^10 در حالت فلز تک‌ظرفیتی است. در نتیجه نقره - عنصر میانی گروه یازدهم - دارای پایین ترین مقدار اولین انرژی یونیزاسیون و بالاترین مقدار دومین انرژی یونیزاسیون است.

۲.۱- شیمی پالادیم

پالادیم (Pd) با جرم $106/4$ گرم بر مول با آرایش الکترونی $4d^{10}$ در سال ۱۸۰۳ توسط Wollaston کشف و توسط او پالاس^۱ نامیده شد. کاربرد اصلی پالادیم در صنعت الکترونیک است. همچنین در صنایعی که نیاز

^۱. Pallas

به فلزات بی اثر است کاربرد دارد. پالادیم به صورت شش ایزوتوپ طبیعی وجود دارد: ^{102}Pd , ^{104}Pd , ^{105}Pd , ^{106}Pd , ^{108}Pd , ^{110}Pd .

این فلز خصوصیات مشابهی با پلاتین دارد ولی از آن واکنش پذیرتر است. پالادیم دارای اعداد اکسایش ۰، +۱، +۲ و +۴ است. پالادیم در طبیعت بیشتر به صورت دو ظرفیتی پایدار است. از فلز پالادیم کمپلکس‌های متنوعی سنتز شده است که در بخش بعد به توضیح چند مثال از کمپلکس‌های این فلز با لیگاندهای حاوی گروه‌های کوئوردینه شونده گوگرددار و نیز لیگاندهای نیتروژن دار می‌پردازیم [۲].

۳.۱- شیمی مس

نام کوپر از کوپریم^۱ مشتق شده است، که اولین بار توسط رومی‌ها کشف شد. مس با جرم $63/54$ گرم بر مول با آرایش s^1d^{10} و نشانه Cu، یک عنصر ضروری برای بدن است و غلظت آن به صورت یون فلزی آزاد در داخل سلول‌ها باید کمتر از 10^{-15} مولار باشد. غلظت‌های بالاتر از 10^{-9} یون مس در سیتوپلاسم اثرات سمی دارد. غلظت مس آزاد در سیتوپلاسم به وسیله مکانیسم‌های مختلفی از جمله پمپ‌ها، تبادل‌گرها و پروتئین‌ها تنظیم می‌شود [۳].

طول عمر بالای رادیو نوکلئیدهای مس، مانند ^{64}Cu ، ^{67}Cu منجر به استفاده مولکول‌های بیولوژیکی مس نشان‌دار شده برای ردیابی تومورها شده است. از رادیونوکلئیدهای مس با طول عمر کوتاه به منظور تشکیل کمپلکس‌های مس برای تعیین جریان خون استفاده می‌شود [۴].

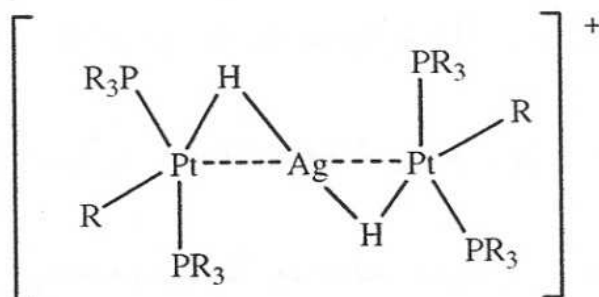
با توجه به فعالیت زیاد فلز مس و تنوع بسیار زیاد لیگاندهایی که توانایی کوئوردینه شدن با این فلز را دارند، در این جا مطلب را به توضیح درباره تنها چند لیگاند نیتروژن دار و گوگرددار محدود می‌کنیم.

^۱. Cuprium

۴.۱- نقره (I)

نقره در میان فلزات واسطه، در دارا بودن شیمی آبی گسترده در حالت تک ظرفیتی ممتاز است، زیرا نقره (I) به صورت یون در آب پایدار است. هر چند، پیوند میان نقره و آب مانند اغلب پیوندهای میان نقره و اتم اکسیژن قوی نیست و اکثر ترکیبات ساده نقره (I)، به استثنای فلوئورید نقره، فاقد آب کوئوردینه شده در حالت جامد هستند. از واکنش میان نقره (I) و باز رقیق، رسوب هیدروکسید نقره (I) ایجاد می‌شود که در طی خشک کردن تبدیل به Ag_2O میشود. Ag_2S از نا محلول‌ترین ترکیبات ساده نقره است و هالیدهای قلیایی، به استثنای فلوئورید، نمک هالو انیدرید نقره را از محلول آبی راسب می‌کنند. نقره (I) همچنین با لیگندهای نیتروژن‌دار کمپلکس‌های پایدار تشکیل می‌دهد. $AgCl$ در محلول آبی آمونیاک حل شده و تشکیل $[Ag(NH_3)_2]^+$ می‌دهد، و اکسیدنقره در محلول آبی آمونیاک، فولمینات نقره تولید می‌کند که همانند آزید نقره ترکیبی قابل انفجار است.

نقره همچنین تمایل به هیدریدهای فلزات واسطه، برای تشکیل اولیگومرهایی با پیوند فلز - هیدروژن - نقره دارد (شکل ۱-۱) [۵].



شکل (۱-۱): اولیگومر پلاتین - هیدروژن - نقره

نقره (I) به آسانی به نقره (۰) احیا می‌شود. از این واکنش در شناسایی آلدئیدهای احیا کننده از کتون‌های غیر احیاکننده استفاده می‌شود، به طوری که تنها آلدئیدها لایه‌ای آینه‌ای از نقره در سطح لوله آزمایش

ایجاد می‌کنند. احیای نوری نقره (I)، اساس فرایند عکس برداری است و به راحتی در نور طبیعی در دسته‌ای از کمپلکس‌ها به وقوع می‌پیوندد.

نقره (I) به عنوان یک اسید لوئیس نرم عمل می‌کند. لیگندهای نرم مانند لیگندهای دهنده فسفر و گوگرد، کمپلکس‌های نسبتاً پایداری با گرایش به حالت کوئوردیناسیون خطی تولید می‌کنند. هر چند اعداد کوئوردیناسیون ۴ و ۶ نیز مشاهده شده است. در مقایسه با طلا (I)، نقره (I) تمایل بیشتری به ایجاد پیوند با اتم اکسیژن دارد و در نتیجه، لیگندهایی با گروه‌های دهنده O و S کمپلکس‌هایی تولید می‌کنند که گوگرد و اکسیژن هر دو با نقره پیوند دارند. برای مثال، در حلال آب، تیومالئیک اسید با طلا (I) تنها از طریق گوگرد تیول کمپلکس ایجاد می‌کند، اما نقره تولید پلیمر نا محلول نقره (I)، از طریق کوئوردینه شدن گوگرد و اکسیژن گروه کربوکسیلیک می‌کند.

علاوه بر تعداد زیادی ترکیبات خطی نقره (I)، ترکیبات دو کوئوردینه نقره (I) با ساختار فضایی خمیده و تعداد زیادی ترکیبات با اعداد کوئوردیناسیون بالاتر شناخته شده‌اند. ترکیب تری فنیل فسفین، کمپلکس‌هایی با اعداد کوئوردیناسیون بالا را به راحتی ترکیبات ساده دو کوئوردینه خطی به وجود می‌آورد [۶]. از آنجا که کمپلکس‌های چهار کوئوردینه، شامل لیگندهای دهنده گروه فسفین بیشتر در فرم مربع مسطح هستند تا فرم تترا هدرال، مقادیر قابل ملاحظه‌ای از خصلت کئووالانسی در پیوندهای این ترکیبات پیشنهاد می‌شود.

از دیگر کمپلکس‌های نقره (I) می‌توان به کمپلکس‌هایی شامل لیگندهای حاوی گروه‌های دهنده آرسنیک، سلنیوم و گوگرد اشاره کرد. لیگندهایی با گروه‌های تیو سیانات، تیواوره، تیواتر، تیو کربامات و تیوسولفات بخش بزرگی از لیگندهای دهنده گوگرد را تشکیل می‌دهند. کمپلکس‌های تیوسولفات نقره شامل یون‌های $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$ و $[Ag(S_2O_3)]^-$ و می‌باشند. این ترکیبات پایدار از واکنش نمک تیوسولفات با AgCl به دست می‌آیند که مرحله‌ای کلیدی در فرایند عکاسی محسوب می‌شود.

تنوع در ساختار فضایی، یکی از ویژگی‌های قابل توجه در شیمی نقره محسوب می‌شود. وجود این تنوع به دلیل نزدیکی سطح انرژی اوربیتال‌های 5s, 5p به سطح انرژی اوربیتال‌های پر شده d می‌باشد. بنابراین

کمپلکس‌های شش کوئوردینه، مانند هالیدهای نقره (I) و یا چهار کوئوردینه، مانند کمپلکس‌های فسفین، از هیبرید شدن جزئی اوربیتال های s, p, d به دست می‌آیند. با وجود انحراف و کج شکلی، اوربیتال‌های هیبریدی به آسانی تشکیل و منجر به ایجاد حالتی با سطح انرژی پایین‌تر می‌شوند. بنابراین دو اوربیتال هیبریدی از مخلوط شدن اوربیتال‌های d_{z^2} و $5s$ به دست می‌آیند. یکی از این دو اوربیتال غنی از الکترون و دیگری دچار کمبود الکترون است.

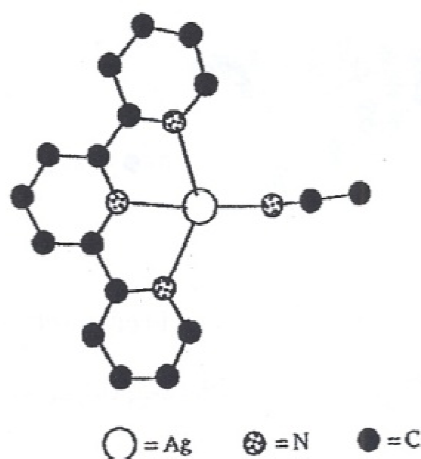
نوکلئوفیل‌ها همانند بسیاری از لیگاندها، با اوربیتال فاقد الکترون بر همکنش ایجاد می‌کنند. این مدل خاص تنها برای یک اوربیتال d و یک اوربیتال s استفاده می‌شود. اما هیبریداسیون‌های متنوع دیگری نیز امکان پذیرند و در اعداد کوئوردیناسیون بالاتر، بسته به میزان انرژی ذخیره شده در اثر انحراف و کج شکلی که برای رسیدن به کمترین میزان دافعه فضایی حاصل می‌شود، قابل تفسیر و توجیه می‌باشد. در این زمینه، با به‌کارگیری اوربیتال‌های d, p هیبریداسیون‌های پیچیده دیگری ایجاد می‌شود. برای ایجاد پیوندهای لازم در گونه‌های ۳ و ۴ کوئوردینه وجود انحراف یان-تلر پیشنهاد شده است [۷].

کلاسترهای نقره، همچون کلاسترهای ناجورهسته آن، مانند $[Au_{22}Ag_{24}Cl_{10}(PPh_3)_{10}]$ سنتز و شناسایی شده‌اند. مطالعات دیگر در زمینه شیمی نقره، استفاده از این فلز برای ساختن ترکیباتی است که تشکیل کریستال مایع^۱ می‌دهند. ترکیباتی با فرمول کلی $[Ag(SC_nH_{2n+1})]$ ($n = 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18$) لایه‌های منظم مناسبی را که از ویژگی‌های اصلی کریستال‌های مایع است، ایجاد می‌کنند. این مواد رفتارهای «ترموتروپیکی»^۲ از خود نشان می‌دهند و فازهای لایه‌ای^۳، مکعبی و مایسلی^۴ ایجاد می‌کنند [۸].

^۱. Liquid Crystal
^۲. Thermotropic
^۳. Laminar phase
^۴. Micellar phase

۱.۴.۱- کمپلکس‌های نقره (I) با لیگاندهای حاوی گروه کوئوردینه شونده نیتروژن

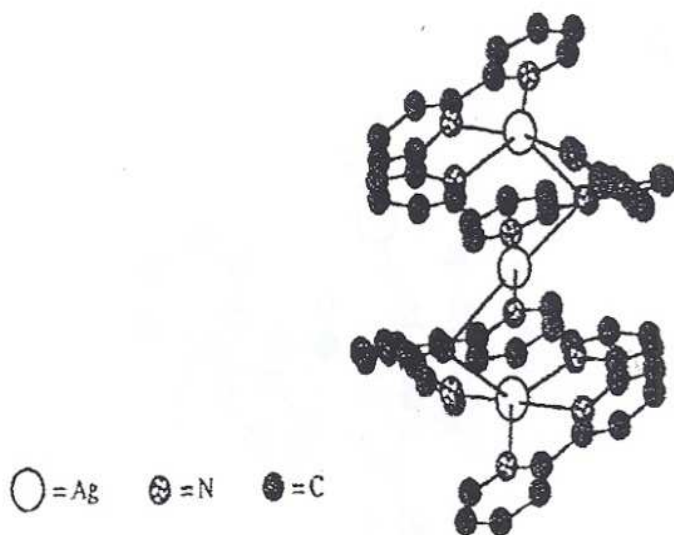
کمپلکس‌های چهار و پنج کوئوردینه تک هسته‌ای و سه هسته‌ای نقره با استفاده از لیگاند (terpyridine) tpy تهیه شده است. ساختار کریستالی ترکیب محصول، با فرمول $4\text{AgClO}_4 \cdot 5\text{tpy} \cdot \text{MeCN}$ نشان می‌دهد که کمپلکس تهیه شده شامل دو کمپلکس کاتیونی مجزا با ساختارهای $[(\text{tpy})\text{Ag}(\text{NCMe})]^+$ (شکل ۲-۱) و $[\text{Ag}_3(\text{tpy})_2(\mu\text{-tpy})_2]^{3+}$ (شکل ۳-۱) است. در کاتیون تک هسته‌ای، اتم نقره در یک موقعیت مربع مسطح انحراف یافته، با طول پیوند کوتاه‌تر Ag-N برای لیگاند استونیتریل و لیگاند tpy مرکزی نسبت به دو گروه خارجی tpy (۲/۱۷۴، ۲/۳۳۱، ۲/۳۹۹ و ۲/۴۳۳ آنگستروم) قرار دارد.



(شکل ۲-۱): ساختار مولکولی $[(\text{tpy})\text{Ag}(\text{NCMe})]^+$

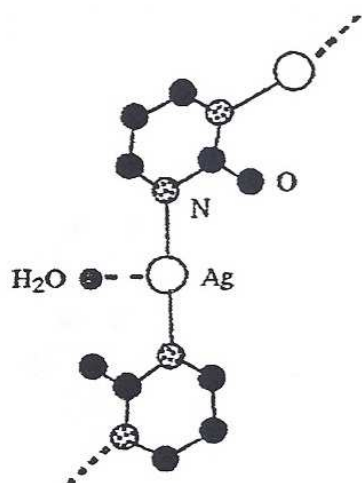
کمپلکس سه هسته‌ای (شکل ۳-۱) با سه بار مثبت، دارای ساختار خطی (فاصله دو فلز نقره، $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ برابر ۳/۰۶ آنگستروم و زاویه میان سه فلز نقره $\text{Ag}-\text{Ag}-\text{Ag}$ برابر ۱۷۵/۴۸ درجه است) می‌باشد. اتم‌های نقره بیرونی با یک tpy به صورت مسطح و سه دندان و دو نیتروژن از یک گروه $\mu\text{-tpy}$ که در فضای کوئوردیناسیونی دو نقره بیرونی قرار دارند، به صورت پنج کوئوردینه می‌باشند. در حالی که اتم نقره مرکزی چهار کوئوردینه و به صورت مسطح می‌باشد که با دو اتم نیتروژن، از هر لیگاند $\mu\text{-tpy}$ در بالا و پایین خود،

پیوند ایجاد کرده است. Ag-N در محدوده ۲/۸۱۸-۲/۱۸۸ آنگستروم برای نقره مرکزی و ۲/۲۶۶-۲/۷۰۴ آنگستروم برای دو نقره خارجی می باشد [۹].



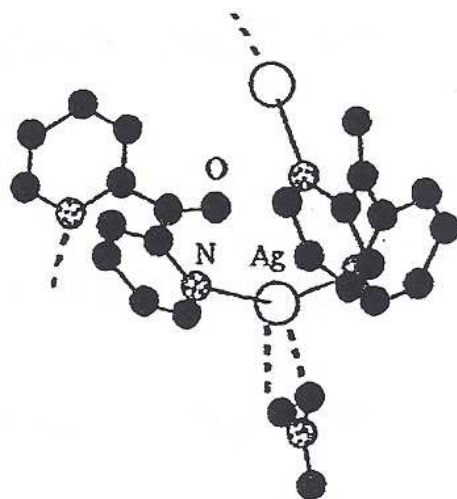
(شکل ۳-۱): ساختار مولکولی $[Ag_3(tpy)_2(\mu-tpy)_2]^{3+}$

ساختار ۲-پیریمیدینولات نقره (شکل ۴-۱) حاوی یک زنجیره پلیمر خطی پیریمیدون-نقره با طول پیوند Ag-N به میزان ۲/۱۱۴ و ۲/۱۱۷ آنگستروم است [۱۰].



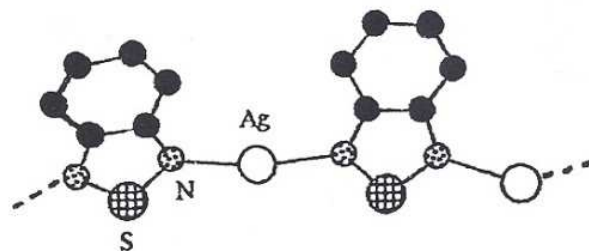
(شکل ۴-۱) ساختار ۲-پیریمیدینولات نقره

لیگاند دی - ۲ - پیریمیدیل کتون، در واکنش با نیترات نقره کمپلکس $Catena-[AgL(NO_3)]_n$ (شکل ۵-۱) را ایجاد می‌کند که در آن طول پیوند Ag-N برابر ۲/۲۵۶ - ۲/۲۴۹ آنگستروم و زاویه میان N-Ag-N برابر ۱۵۰/۲ درجه می‌باشد. همچنین دو برهم کنش نسبتاً قوی میان فلز نقره و گروه‌های اکسیژن نیترات، به میزان ۲/۴۵۸ و ۲/۵۹۶ آنگستروم وجود دارد [۱۱].



(شکل ۵-۱): ساختار مولکولی $Catena-[AgL(NO_3)]_n$

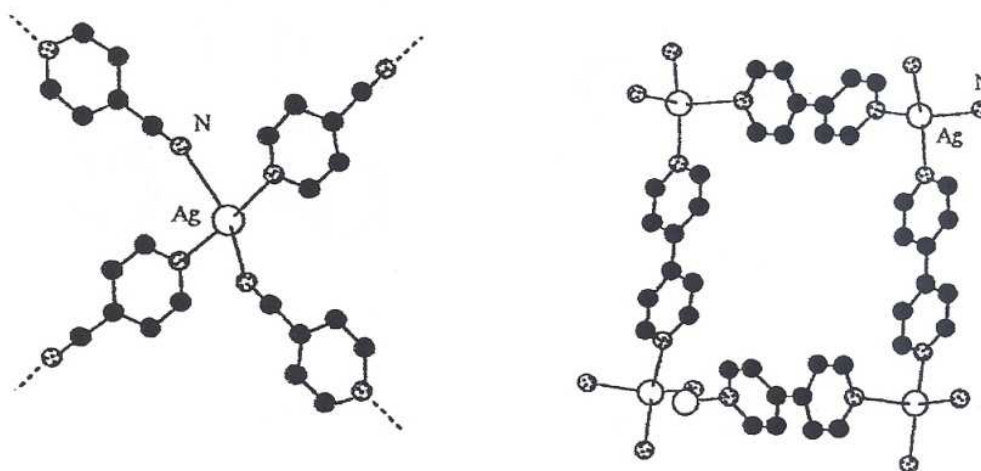
از واکنش میان یون نقره و ترکیب ۳،۲،۱- بنزوتیادی‌آزول با نسبت (۱:۱) کمپلکس $\{[Ag(btd)][ClO_4]\}_n$ (شکل ۶-۱) شامل یک زنجیره پلیمری از یک اتم نقره کوئوردینه شده و یک گروه μ -btd، به دست می‌آید. طول پیوند Ag-N در حدود ۲/۲۳۶ تا ۲/۲۵۴ آنگستروم و زاویه N-Ag-N به میزان ۱۴۳/۳ - ۱۶۶/۶ درجه گزارش شده است [۱۲].



(شکل ۶-۱): ساختار مولکولی $\{[Ag(btd)][ClO_4]\}_n$

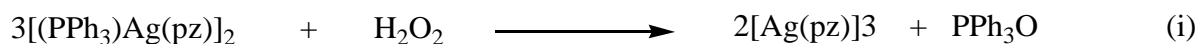
دو ساختار الماس شکل با شبکه‌های در هم نفوذ کرده (شکل‌های ۷-۱ و ۸-۱)، به ترتیبی که شامل مراکز چهار کوئوردینه نقره (I) و پل‌های ارتباطی (4,4'-bipyridine) 4,4'bpy یا (py = pyridine) 4-CNpy می‌باشند، سنتز و شناسایی شده‌اند. یکی از آنها، ترکیبی با فرمول مولکولی $[Ag(4,4'-bpy)_2]CF_3SO_3$ (شکل ۷-۱) است که شامل کاتیون‌های نقره تتراهدرال با مقداری کج‌شکلی، با زاویه پیوندی N-Ag-N در حدود $128/2 - 98/8$ درجه و طول پیوند Ag-N در حدود $2/27$ تا $2/38$ آنگستروم و فاصله $Ag \cdots Ag$ به میزان $11/6$ آنگستروم (بین شبکه‌ای) و $6/69$ آنگستروم (درون شبکه‌ای) می‌باشد.

این درحالی است که ترکیب دیگر با فرمول $[Ag(4-CNpy)_2][BF_4]$ (شکل ۸-۱)، ساختاری به شکل چهار وجهی فشرده شده دارد که زاویه میان $N_{py}-Ag-N_{py}$ به میزان $127/7$ درجه، $N_{CN}-Ag-N_{CN}$ برابر $126/5$ درجه و طول پیوند $Ag-N_{py}$ به میزان $2/270$ آنگستروم و $Ag-N_{CN}$ به میزان $2/350$ آنگستروم می‌باشد [۱۳].

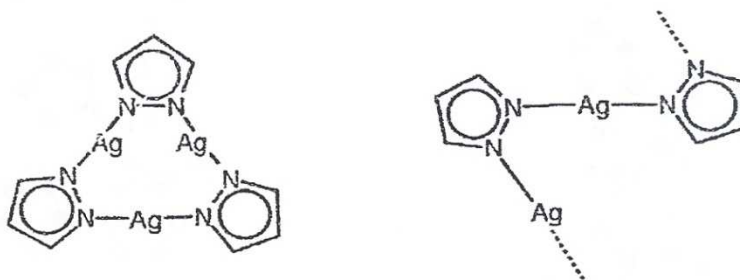


(شکل ۸-۱): ساختار مولکولی $[Ag(4-CNpy)_2]$ (شکل ۷-۱): ساختار مولکولی $[Ag(4,4'-bpy)_2]$

دو گونه سه هسته‌ای و پلیمری از کمپلکس‌های نقره به ترتیب با استفاده از واکنش‌های (i) و (ii) به دست آمده‌اند:



ساختار هر دو ترکیب به وسیله بلورشناسی پراش اشعه X پودری تعیین و شناسایی شد. هر دو ترکیب تقریباً دارای ساختار خطی برای فلز مرکزی نقره هستند. زاویه N-Ag-N در ترکیب ۳۲، ۱۷۷/۳ - ۱۷۲/۱ درجه و در ترکیب ۱۰، ۱۶۵/۵ درجه می‌باشد. فاصله درون مولکولی میان دو نقره متوالی در ترکیب ۹ در محدوده ۳/۴۵ - ۳/۴۴ آنگستروم است و در ترکیب ۱۰، ۳/۲۷ آنگستروم می‌باشد [۱۴].

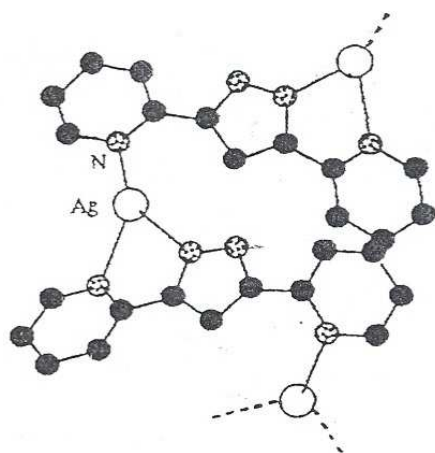


(شکل ۱-۱۰): ساختار مولکولی $[Agpz]_3$ (شکل ۹-۱): ساختار مولکولی $1/n[Agpz]_n$

دو محصول بلورین متفاوت از واکنش میان $AgClO_4$ با لیگاند چهار دندانه 3,5-di(pyridine-2-yl)-4H-pyrazole در دو حلال متفاوت جداسازی و شناسایی شده‌اند. واکنش با نسبت (۲:۱) در حلال پنتان تولید محصول تک هسته‌ای AgL_2 (شکل ۱-۱۱) می‌کند، که هر لیگاند به عنوان ترکیب کیلیت ساز با هر اتم نقره ساختار فضایی چهار وجهی را با مقداری کج شکلی ایجاد می‌کند. دو مولکول تک هسته‌ای از این ترکیب به وسیله پیوند هیدروژنی به یکدیگر متصل شده‌اند.

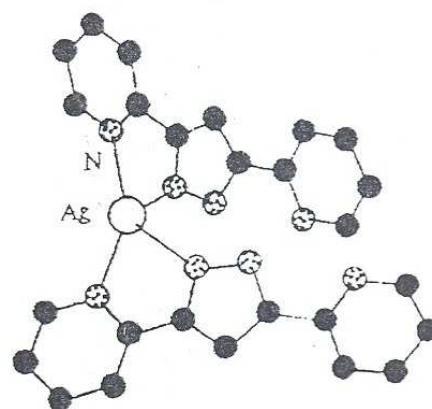
در مقایسه با حالت قبل، واکنش با نسبت (۱:۱) در حلال متانول، کمپلکس پلیمری (AgL_n) را تولید می‌کند (شکل ۱-۱۲). هر لیگاند در این کمپلکس به عنوان لیگاند کیلیت‌ساز برای هر اتم نقره و گروه تک

دندانه نیتروژن دهنده به فلز نقره دیگر، عمل می‌کند. ساختار فضایی هر اتم نقره در این کمپلکس، مثلث مسطح است [۱۵].



شکل ۱-۱۲) $Ag-N = 2.48 - 2.21 \text{ \AA}$

$$N-Ag-N = 71^\circ$$



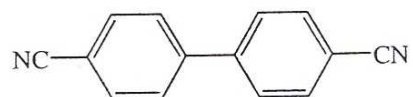
شکل ۱-۱۱) $Ag-N = 2.48 - 2.25 \text{ \AA}$

$$N-Ag-N = 72 - 70^\circ$$

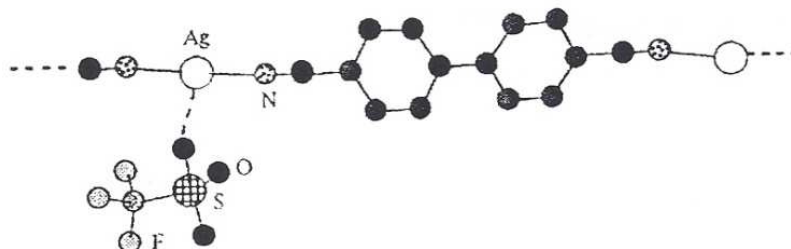
طراحی «ابر مولکول‌ها»^۱ به عنوان یک زمینه فعال تحقیقاتی محسوب می‌شود. بسیاری از این زمینه‌های تحقیقاتی، شامل مطالعات کمپلکس‌های نقره با لیگاندهای حجیم دارای گروه کوئوردینه شونده نیتروژن می‌باشد. ساختارهای پلیمری خطی، دو بعدی و سه بعدی زیادی با استفاده از لیگاندهای صلب دارای گروه نیتریل به عنوان مرتبط کننده‌های اتم‌های نقره، تهیه شده است.

با تهیه کریستال مناسب از محصول واکنش میان ترکیب ۱۳ (biphenyl-4,4'-dicarbonitrile)، با AgO_3SCF_3 در حلال بنزن و با استفاده از روش‌های بلورشناسی پراش اشعه X، ساختار شکل ۱-۱۴، با آرایش خطی که در آن اتم‌های نقره، تقریباً به صورت خطی با دو گروه نیتریل کوئوردینه شده‌اند، تعیین و شناسایی شد. بر هم کنش ضعیف میان فلز نقره و آنیون CF_3SO_3 از ایجاد درجات کوئوردیناسیون بالاتر جلوگیری می‌کند.

^۱.Supramolecules



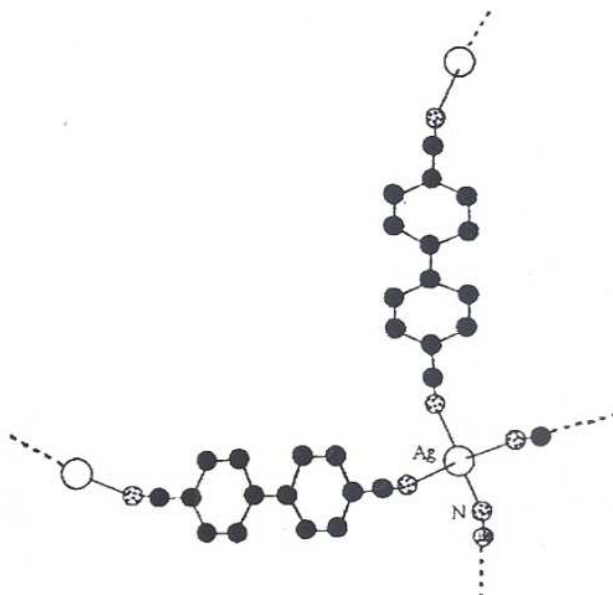
ترکیب ۱۳ biphenyl-4,4-dicarbonitrile



$N-Ag-N=174^\circ$ $Ag-N=2.13 \text{ \AA}$ (شکل-۱۴)

در مقایسه با حالت قبل، محصول واکنش همان ترکیب $AgPF_6$ در حلال تولوئن و یا اتانول دارای شبکه‌ای

سه بعدی است که در آن هر فلز نقره به صورت چهار کوئوردینه وجود دارد (شکل-۱۵) [۱۶].



$N-Ag-N=110-108^\circ$ (شکل-۱۵)