



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

ستز و شناسایی کمپلکس‌های تک‌هسته‌ای و دوهسته‌ای نیکل (II) و مس (II)
با مشتقات لیگاندهای فنیل سیانامید

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی - معدنی

فاطمه حبیب آگهی

استاد راهنما

دکتر حسین چینی‌فروشان

اللَّهُ الرَّحْمَنُ الرَّحِيمُ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های تک‌هسته‌ای و دوهسته‌ای نیکل (II) و مس (II)
با مشتقات لیگاندهای فنیل سیانامید

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی - معدنی

فاطمه حبیب آگهی

استاد راهنما

دکتر حسین چینی‌فروشان



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی - معدنی خانم فاطمه حبیب آگهی
تحت عنوان

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های تک هسته‌ای و دوهسته‌ای نیکل (II) و مس (II)
با مشتقات لیگاندهای فنیل سیانامید

در تاریخ ۹۰/۱۰/۹ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر حسین چینی‌فروشان

۲- استاد داور دکتر حسن حدادزاده

۳- استاد داور دکتر کاظم کرمی

۴- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکتر بیژن نجفی

مشکو و قدررانی

خدا را شاکرم که یاری ام داد این مرحله از زندگی را با موفقیت پشت سر گذارم.
از ستون اصلی زندگی، پدر فرزندانم، برای تمام بودن ما، حمایت ما و دگر می های بی دریغ شان از صمیم قلب قدر دانی می کنم، امیدوارم توانسته باشم
کوشه ای از زحماتشان را پانچ دهم.
به روح مادرم درود می فرستم...
از خواهر مهربانم به خاطر تمام راهبانی ما و همکاری های سودمندش مشکرم.
از همسر مهربان و فداکارم بابت همراهی و پشتیبانی های بی دریغش سپاسگزارم.
از برادران عزیزم به خاطر عطفه سرشارشان قدر دانی می کنم.
از استاد دکتر افتخار، جناب آقای دکتر چینی فروشان برای راهبانی ما و کمک هایشان در انجام این پروژه مشکرم و موفقیت روز افزون ایشان را از درگاه حق
خواهانم.

از اساتید گرامی، جناب آقای دکتر حدادزاده و جناب آقای دکتر کریمی که زحمات مطالعه و داوری این پایان نامه را قبول کردند صمیمانه مشکرم.
از دوستان عزیزم در آزمایشگاه تحقیقاتی معدنی B و گروه شیمی معدنی و رودی ۸۸ بابت تمام کمک ها و محضات خوب که در کنارشان داشتم سپاسگزارم.

کلیه‌ی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه متعلق به
دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم بہ برترین مائی زندگی

پدر بزرگوارم، بہ پاس حمایت اور رہنمائی مائی دلوزنشان،
روح مادرم کہ از وجودش ہستی ام دادو امروز دکنارم نیست،
خواہر دلوزم، ہمسر مہربان و برادران عزیزم.

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ ترکیبات کوئوردیناسیون در شیمی معدنی
۲	۲-۱ بررسی ساختار و خصوصیات لیگاندهای فنیل سیانامید
۲	۱-۲-۱ معرفی لیگاندهای فنیل سیانامید
۳	۲-۲-۱ فرم‌های رزونانسی لیگاندهای فنیل سیانامید
۴	۳-۲-۱ بررسی برخی ویژگی‌های ساختاری
۶	۳-۱ سیستم‌های انتقال بار
۶	۱-۳-۱ کشف پذیرنده‌های DCNQI
۱۱	۲-۳-۱ پلیمرهای رسانای شامل لیگاندهای فنیل سیانامید
۱۲	۴-۱ سیستم‌های پورفیرین- فنیل سیانامید
۱۳	۵-۱ لیگاند بی‌پیریدین
۱۴	۶-۱ لیگاند ۴-آمینوپیریدین
۱۵	۷-۱ لیگاند پیرازین
۱۶	۸-۱ ساختار و واکنش‌پذیری کمپلکس‌های حاوی لیگاندهای مختلف
۱۷	۹-۱ خصوصیات فلزات واسطه
۱۷	۱-۹-۱ مس
۲۰	۲-۹-۱ نیکل
۲۱	۱۰-۱ مروری بر کارهای گذشته لیگاندهای فنیل سیانامید
۲۱	۱-۱۰-۱ کمپلکس‌های روتنیوم
۲۴	۲-۱۰-۱ کمپلکس‌های مس
۲۴	۳-۱۰-۱ کمپلکس‌های کروم و تنگستن
۲۵	۱۱-۱ مروری بر برخی کارهای انجام شده لیگاندهای فنیل سیانامید و پورفیرین‌ها
۲۵	۱-۱۱-۱ کمپلکس‌های آهن
۲۷	۲-۱۱-۱ کمپلکس‌های منگنز
۲۷	۱۲-۱ مروری بر برخی کمپلکس‌های حاوی لیگاند بی‌پیریدین
۲۸	۱-۱۲-۱ کمپلکس‌های مس
۳۲	۲-۱۲-۱ کمپلکس‌های سنتز شده با فلز نیکل
۳۲	۳-۱۲-۱ کمپلکس‌های سنتز شده با فلز روتنیوم
۳۴	۱۳-۱ مروری بر کارهای گذشته حاوی لیگاند ۴-آمینوپیریدین
۳۴	۱-۱۳-۱ بررسی خصوصیات ساختاری لیگاند ۴-آمینوپیریدین در کمپلکس

۳۵ کمپلکس‌های سنتز شده حاوی لیگاندهای پیریدین و ۴-آمینوپیریدین
۳۷ کمپلکس‌های نیکل و ۴-آمینوپیریدین
۳۸ ۱۴-۱ برخی کمپلکس‌های سنتز شده با لیگاند پیرازین
۳۸ ۱-۱۴-۱ کمپلکس‌های نیکل
۴۰ ۲-۱۴-۱ کمپلکس با فلز مس
۴۱ ۳-۱۴-۱ دیگر کمپلکس‌های پیرازین
۴۳ فصل دوم: بخش تجربی
۴۳ ۱-۲ مقدمه
۴۴ ۲-۲ مشخصات مواد و دستگاه‌های مورد استفاده
۴۴ ۱-۲-۲ - مشخصات مواد استفاده شده
۴۴ ۲-۲-۲ دستگاه‌های مورد استفاده
۴۴ ۳-۲ لیگاندهای فنیل سیانامید
۴۴ ۱-۳-۲ سنتز فنیل سیانامید
۴۵ ۲-۳-۲ - نکات کلیدی در سنتز لیگاندهای فنیل سیانامید
۴۶ ۳-۳-۲ تبلور مجدد لیگاندهای فنیل سیانامید
۴۶ ۴-۳-۲ فنیل سیانامیدهای آنیونی
۴۷ ۴-۲ لیگاند ۴-نیترو فنیل سیانامید
۴۷ ۱-۴-۲ سنتز لیگاند ۴-نیترو فنیل سیانامید
۴۷ ۲-۴-۲ تبلور مجدد لیگاند ۴-نیترو فنیل سیانامید
۴۸ ۳-۴-۲ - آنیونی کردن لیگاند ۴-نیترو فنیل سیانامید
۴۸ ۵-۲ لیگاند ۴-فلوئورو فنیل سیانامید
۴۸ ۱-۵-۲ سنتز لیگاند ۴-فلوئورو فنیل سیانامید
۴۹ ۲-۵-۲ تبلور مجدد لیگاند ۴-فلوئورو فنیل سیانامید
۴۹ ۶-۲ لیگاند ۴-کلرو فنیل سیانامید
۴۹ ۱-۶-۲ سنتز لیگاند ۴-کلرو فنیل سیانامید
۵۰ ۲-۶-۲ تبلور مجدد لیگاند ۴-کلرو فنیل سیانامید
۵۰ ۳-۶-۲ آنیونی کردن لیگاند ۴-کلرو فنیل سیانامید
۵۱ ۷-۲ لیگاند ۴-برومو فنیل سیانامید
۵۱ ۱-۷-۲ سنتز لیگاند ۴-برومو فنیل سیانامید
۵۱ ۲-۷-۲ تبلور مجدد لیگاند ۴-برومو فنیل سیانامید
۵۲ ۸-۲ لیگاند ۴-آمینوپیریدین سیانامید
۵۲ ۱-۸-۲ سنتز مشتق سیانه ۴-آمینوپیریدین
۵۲ ۲-۸-۲ تبلور مشتق ۴-آمینوپیریدین سنتز شده
۵۲ ۹-۲ سنتز کمپلکس‌های مس
۵۲ ۱-۹-۲ سنتز کمپلکس مس با لیگاندهای ۴-نیترو فنیل سیانامید و ۴-آمینوپیریدین
۵۳ ۲-۹-۲ سنتز کمپلکس مس با لیگاندهای ۴-فلوئورو فنیل سیانامید و ۴-آمینوپیریدین
۵۳ ۳-۹-۲ سنتز کمپلکس مس با لیگاندهای ۴-کلرو فنیل سیانامید و ۴-آمینوپیریدین

۵۳ سنتز کمپلکس مس با لیگاندهای ۴-برموفنیل سیانامید و ۴-آمینوپیریدین	۴-۹-۲
۵۴ کمپلکس های نیکل	۱۰-۲
۵۴ سنتز کمپلکس نیکل با لیگاندهای ۴-نیترو فنیل سیانامید و ۴-آمینوپیریدین	۱-۱۰-۲
۵۴ سنتز کمپلکس نیکل با لیگاندهای ۴-فلوئوروفنیل سیانامید و ۴-آمینوپیریدین	۲-۱۰-۲
۵۴ سنتز کمپلکس نیکل با لیگاندهای ۴-کلروفنیل سیانامید و ۴-آمینوپیریدین	۳-۱۰-۲
۵۵ سنتز کمپلکس نیکل با لیگاندهای ۴-برموفنیل سیانامید و ۴-آمینوپیریدین	۴-۱۰-۲
۵۵ سنتز کمپلکس دوهسته‌ای	۱۱-۲
۵۵ سنتز کمپلکس تک هسته‌ای [CuCl(4-Clpcyd)(bpy)]	۱-۱۱-۲
۵۶ سنتز کمپلکس تک هسته‌ای [CuCl(4-NO ₂ pcyd)(bpy)]	۲-۱۱-۲
۵۶ سنتز کمپلکس تک هسته‌ای [NiCl(4-Clpcyd)(bpy) ₂]	۳-۱۱-۲
۵۷ سنتز کمپلکس [NiCl(4-NO ₂ pcyd)(bpy) ₂]	۴-۱۱-۲
۵۷ تبلور مجدد کمپلکس [NiCl(4-NO ₂ pcyd)(bpy) ₂]	۵-۱۱-۲
۵۷ سنتز کمپلکس دو هسته‌ای	۶-۱۱-۲
۵۸ فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری	
۵۹ ۱-۳ بررسی طیف ارتعاشی	
۵۹ ۱-۱-۳ بررسی طیف ارتعاشی نمک ۴-آمینوپیریدینوم تیوسیانات	
۶۳ ۲-۱-۳ بررسی طیف ارتعاشی لیگاندهای فنیل سیانامید	
۷۱ ۳-۱-۳ بررسی طیف ارتعاشی کمپلکس‌های مس (II) و نیکل (II) با لیگاندهای فنیل سیانامید و ۴-آمینوپیریدین	
 ۴-۱-۳ بررسی طیف ارتعاشی کمپلکس‌های [CuCl(pcyd)(bpy)]، [NiCl(pcyd)(bpy) ₂]	
 [CuCl(4-NO ₂ pcyd)(bpy)]، [NiCl(4-NO ₂ pcyd)(bpy) ₂] و دیمر [CuCl(4-NO ₂ pcyd)(bpy)]	
۸۱ [(pcyd)(bpy)Cu-pyr-Ni(bpy) ₂ (pcyd)]	
۸۸ ۲-۳ بررسی طیف الکترونی	
۸۸ ۱-۲-۳ طیف الکترونی لیگاندهای فنیل سیانامید	
۹۷ ۲-۲-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس‌های مس و نیکل با لیگاندهای فنیل سیانامید و ۴-آمینوپیریدین	
 ۳-۲-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس‌های [CuCl(4-Xpcyd)(bpy)]، [NiCl(4-Xpcyd)(bpy) ₂] و	
۱۰۷ دیمر [NiCl(4-Xpcyd)(bpy) ₂](4-Clpcyd) Cu-pyr-Ni (4-Clpcyd)(bpy) ₂	
۱۱۳ ۳-۳ بررسی ساختارهای حاصل از بلورنگاری پرتو-X	
۱۱۳ ۱-۳-۳ بررسی ساختار بلورین کمپلکس [NiCl(4-NO ₂ pcyd)(bpy) ₂]	
۱۱۷ ۲-۳-۳ بررسی ساختار بلورین [(4-amino pyridine) ⁺ (NCS) ⁻]	
۱۲۰ نتیجه‌گیری و آینده‌نگری	
۱۲۱ پیوست‌ها	
۱۳۰ مراجع	

چکیده

در این پایان نامه چهار لیگاند فنیل سیانامیدی ۴-فلوئورو، ۴-کلرو، ۴-برومو و ۴-نیترو فنیل سیانامید، سنتز و به کمک طیف سنجی های ارتعاشی (FT-IR) و الکترونی (UV-Vis) شناسایی شدند. در ادامه از لیگاندهای سنتز شده فنیل سیانامید و لیگاند کمکی ۴-آمینوپیریدین در سنتز کمپلکس های پلیمری از مس (II) و نیکل (II) استفاده شد. کمپلکس های سنتز شده با روش های طیف سنجی ارتعاشی (FT-IR) و الکترونی (UV-Vis) شناسایی شدند. طیف ارتعاشی (FT-IR) این هشت کمپلکس نشان دهنده جابه جایی ارتعاشات کششی گروه $C\equiv N$ در این ترکیبات در مقایسه با لیگاند آزاد، به فرکانس های بالاتر است. هم چنین تغییر در فرکانس پیک ارتعاشی حلقه پیریدینی موجود در لیگاند ۴-آمینوپیریدین نیز اتصال این لیگاند را به فلز مرکزی در تمامی کمپلکس ها نشان می دهد. طیف الکترونی این ترکیبات در حلال DMF ثبت شد. جذب های مشاهده شده در ناحیه فرابنفش مربوط به انتقالات درون لیگاندی است و جذب ضعیف ظاهر شده در ناحیه مرئی مربوط به انتقالات d-d در فلز مرکزی هریک از کمپلکس های مورد بررسی می باشد. در کمپلکس های دارای لیگاند ۴-نیترو فنیل سیانامید پیک قوی در محدوده ۴۵۰ nm در طیف الکترونی، مربوط به این لیگاند است. در ادامه نمک تیوسیانات از ترکیب ۴-آمینوپیریدین سنتز و با طیف سنجی ارتعاشی (FT-IR) بررسی شد. ساختار حالت جامد این نمک با بلورنگاری پرتو-X تک بلور تعیین شد. بلورهای سفیدرنگ این نمک با روش تبخیر آرام محلول استون/دی کلرومتان این ترکیب به دست آمد که نشان دهنده پروتونه شدن نیتروژن گروه پیریدیل و برقراری برهم کنش یونی این نیتروژن با آنیون SCN^- موجود در فاصله 3.328 \AA است.

برای سنتز کمپلکس دوهسته ای مس-نیکل، در ابتدا با استفاده از لیگاندهای آنیونی ۴-کلرو و ۴-نیترو فنیل سیانامید و لیگاند ۲و۲-بی پیریدین چهار کمپلکس تک هسته ای $[NiCl(Xpcyd)(bpy)_2]$ و $[CuCl(Xpcyd)(bpy)_2]$ سنتز و با روش های طیف سنجی ارتعاشی (FT-IR) و الکترونی (UV-Vis) شناسایی شدند. ساختار جامد کمپلکس $[NiCl(4-NO_2pcyd)(bpy)_2]$ با بلورنگاری پراش پرتو-X تک بلور تعیین شد. بلورهای قهوه ای رنگ این کمپلکس از نفوذ اتر به درون محلول استونتریلی این کمپلکس تهیه شد. نیکل (II) در این کمپلکس در حالت شش کوئوردینه، ناشی از اتصال دو لیگاند بی پیریدین به صورت دودندانه و کوئوردینه شدن لیگاند ۴-نیترو فنیل سیانامید از سرنیتروژن گروه نیتریل به فلز، می باشد. طیف ارتعاشی این چهار کمپلکس نشان دهنده جابه جایی پیک های ارتعاشی گروه نیتریل در مقایسه با لیگاند آزاد فنیل سیانامید به فرکانس های بالاتر است. طیف الکترونی این ترکیبات نیز در محلول استونی ثبت شد. جذب های ضعیف مشاهده شده در ناحیه مرئی نشان دهنده انتقالات d-d در فلز مرکزی و جذب های قوی در ناحیه فرابنفش مربوط به انتقالات درون لیگاندی می باشند. در ادامه با استفاده از کمپلکس های $[CuCl(4-Clpcyd)(bpy)_2]$ و $[NiCl(4-Clpcyd)(bpy)_2]$ و لیگاند پیرازین کمپلکس دوهسته ای $[(bpy)_2(4-Clpcyd)Ni-pyr-Cu(4-Clpcyd)(bpy)_2]$ سنتز و با روش های طیف سنجی ارتعاشی (FT-IR) و الکترونی (UV-Vis) شناسایی شد. در طیف ارتعاشی این کمپلکس نیز جابه جایی در ارتعاشات پیوند $C\equiv N$ در مقایسه با لیگاند آزاد و کمپلکس های تک هسته ای مشاهده شد. طیف الکترونی محلول استونی این کمپلکس نیز نشان دهنده انتقالات درون لیگاندی در منطقه فرابنفش و هم چنین انتقالات d-d در ناحیه مرئی است.

کلمات کلیدی: فنیل سیانامید، کمپلکس مس، کمپلکس نیکل، بی پیریدین، پیرازین، ۴-آمینوپیریدین، نمک تالیم، ۴-کلرو فنیل سیانامید،

۴-فلوئورو فنیل سیانامید، ۴-برومو فنیل سیانامید، ۴-نیترو فنیل سیانامید .

فصل اول

مقدمه

۱-۱ ترکیبات کوئوردیناسیون در شیمی معدنی

محققان در زمینه شیمی معدنی همواره توجه ویژه‌ای به تهیه و شناخت ترکیبات کوئوردیناسیون معطوف داشته‌اند. مطالعه این ترکیبات نقش مهمی در درک مفاهیم پیوند شیمیایی، قوانین حاکم بر شیمی معدنی و نیروهای بین مولکولی دارد. در ادامه به معرفی و توضیح ساختارهای فنیل‌سیانامید، لیگاند ۴-آمینوپیریدین و کمپلکس‌های سنتز شده با استفاده از این لیگاندها می‌پردازیم.

۲-۱ بررسی ساختار و خصوصیات لیگاندهای فنیل‌سیانامید

۱-۲-۱ معرفی لیگاندهای فنیل‌سیانامید

سیانامید گروهی سه اتمی با سیستم π غیرمستقر حاصل از الکترون‌های غیریوندی آمین و الکترون‌های پیوند π در گروه نیتریل است. بر این اساس این گروه به عنوان پذیرنده ضعیف π و دهنده بهتری در مقایسه با لیگاندهای نیتریل شناخته شده است. بنابراین انتظار می‌رود سیانامیدها نسبت به هیدرولیز بازی حساسیت کمتری داشته باشند. عدم تمرکز بیشتر جفت الکترون آزاد آمین متصل به گروه فنیل به طبیعت و تعداد استخلافات روی حلقه وابسته است. در جدول ۱-۱ مشخصات طیف‌های ارتعاشی (IR) و $^{13}\text{C-NMR}$ و نقطه ذوب مشتقاتی از فنیل‌سیانامید آورده شده است [۱].

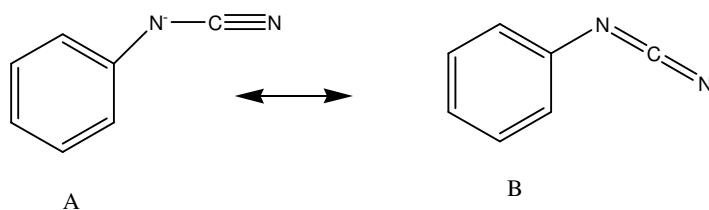
جدول ۱-۱ اطلاعات طیف IR و NMR و نقطه ذوب برخی از لیگاندهای سیانامید استخلافی [۱].

لیگاند	$^{13}\text{C-NMR}$							IR $\nu(\text{NCN})$	نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$)
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇		
2,4,6-Me ₃ pcydH	۱۳۴/۲	۱۳۱/۰	۱۲۸/۰	۱۳۰/۶	۱۲۸/۳	۱۳۱/۰	۱۱۳/۴	۲۲۲۵	۱۰۲
3,5-Me ₂ pcydH	۱۳۷/۴	۱۱۱/۶	۱۳۸/۰	۱۲۳/۱	۱۳۸/۰	۱۱۱/۶	۱۱۱/۱	۲۲۳۹	۱۲۴
4-MepcydH	۱۳۵/۱	۱۱۳/۹	۱۲۹/۱	۱۳۰/۴	۱۲۹/۱	۱۱۳/۹	۱۱۱/۳	۲۲۲۷	۶۲
3,4,5-MeO ₃ pcydH	۱۳۲/۹	۹۲/۷	۱۵۳/۸	۱۳۴/۹	۱۵۳/۸	۹۲/۷	۱۱۲/۲	۲۲۲۰	۱۱۳
3,5-MeO ₂ pcydH	۹۴/۵	۹۳/۶	۱۶۱/۵	۱۳۹/۳	۱۶۱/۵	۹۳/۶	۱۱۱/۹	۲۲۲۹	۱۵۰
pcydH	۱۳۶/۹	۱۱۳/۳	۱۲۸/۰	۱۲۰/۹	۱۲۸/۰	۱۱۳/۸	۱۰۸/۷	۲۲۲۷	۳۴
2-ClpcydH	۱۳۲/۵	۱۱۷/۲	۱۲۷/۲	۱۲۱/۱	۱۲۵/۷	۱۱۳/۸	۱۰۸/۸	۲۲۴۳	۱۰۹
3-ClpcydH	۱۳۸/۹	۱۱۳/۴	۱۳۲/۸	۱۲۱/۰	۱۲۹/۸	۱۱۲/۲	۱۰۹/۹	۲۲۳۷	۱۰۱
4-ClpcydH	۱۳۶/۳	۱۱۵/۲	۱۲۸/۰	۱۲۵/۰	۱۲۸/۰	۱۱۵/۲	۱۱۰/۳	۲۲۳۲	۱۰۶
2,3-Cl ₂ pcydH	۱۳۶/۵	۱۱۴/۱	۱۲۸/۰	۱۲۳/۳	۱۳۱/۷	۱۱۷/۵	۱۱۰/۲	۲۲۳۵	۱۵۶
2,4-Cl ₂ pcydH	۱۳۳/۲	۱۱۹/۴	۱۲۷/۹	۱۲۵/۶	۱۲۷/۰	۱۱۶/۳	۱۰۹/۸	۲۲۳۵	۱۷۰
2,6-Cl ₂ pcydH	۱۳۳/۰	۱۲۹/۱	۱۳۰/۲	۱۲۸/۲	۱۳۰/۲	۱۲۹/۱	۱۱۲/۱	۲۲۴۹	۱۲۰
2,4,5-Cl ₃ pcyd	۱۳۴/۲	۱۱۳/۹	۱۲۹/۲	۱۲۳/۶	۱۲۹/۴	۱۱۵/۶	۱۰۹/۱	۲۲۴۵	۱۷۰
2,3,4,5-Cl ₄ pcydH	۱۳۵/۴	۱۱۷/۶	۱۳۱/۱	۱۲۲/۹	۱۳۰/۲	۱۱۴/۰	۱۰۸/۰	۲۲۴۳	۱۶۸

۱-۲-۲ فرم‌های رزونانسی لیگاندهای فنیل سیانامید

پروتون آمینی فنیل سیانامیدها در مقایسه با آمین نوع دوم، اسیدی هستند و این را می‌توان در ارتباط با پایداری ناشی

از رزونانس بار منفی، دانست.



شکل ۱-۱ فرم‌های رزونانسی بار منفی گروه سیانامید [۱]

در فرم رزونانسی B سهم غالب بار منفی، بر روی گروه نیتریلی سیانامید آنیونی است، در حالی که برای فرم رزونانسی A فرکانس کششی نیتریل مشابه با سیانامید بی بار انتظار می‌رود.

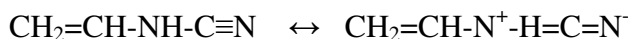
معادلات گسترده هوکل وجود دو اوربیتال π غیرپیوندی را در تقارن C_s نشان می‌دهد که از عدم استقرار الکترون‌های غیرپیوندی گروه سیانامید روی حلقه فنیل ناشی می‌شود.

علاوه بر فنیل سیانامیدها، بنزن دی سیانامیدهایی از جمله او ۴-دی سیانامیدوبنزن تهیه شده‌اند که به جز در مورد مشتقات تترامتیل، دیگر لیگاندهای دی آنیون، ساختار تقریباً مسطح با گروه‌های سیانامید در موقعیت آنتی را دارند. مسطح بودن لیگاند فنیل سیانامید باعث ایجاد حداکثر میزان برهمکنش π میان حلقه فنیل و گروه‌های سیانامید می‌شود [۱].

در مورد مشتقات جانشینی تترامتیل، ازدحام فضایی میان گروه‌های متیل در موقعیت ارتو و گروه‌های سیانامید باعث خارج شدن گروه‌های سیانامید از صفحه حلقه فنیل می‌شود، البته همپیکری آنتی هم‌چنان حفظ می‌شود [۱]. شیمی کوئوردیناسیون لیگاندهای فنیل سیانامید مانند لیگاندهای شبه‌هالید (از جمله آزید و یا تیوسیانات) پراهمیت می‌باشد. اضافه شدن حلقه فنیل به گروه سیانامید موقعیتی ایجاد می‌کند که در گروه‌های آزید و یا لیگاندهای تیوسیانات وجود ندارد. سیستم π مزدوج ایجاد شده بین گروه سیانامید و حلقه فنیل زمینه ارتباط یون فلزی با سیستم π مزدوج آلی را فراهم می‌کند که این ارتباط به عنوان مسیر حرکت و انتقال الکترون مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲].

۱-۲-۳ بررسی برخی ویژگی‌های ساختاری

در مطالعات انجام گرفته بر روی ساختار جالب سیانامیدها ($H_2N-C\equiv N$) گزارش شده که این مولکول‌ها دارای دامنه حرکتی متغیر است (به دلیل وارونگی چتروار گروه آمینی $H_2N-C\equiv$) و در این دامنه حرکتی، صورتبندی میانگین فرم هرمی است، که در آن سد پتانسیل برابر با تفاوت انرژی صورتبندی مسطح با فرم هرمی است [۳ و ۴]. براون^۱ و همکارانش ارتفاع این سد را 510 cm^{-1} (که معادل 1.45 kcal/mol است) گزارش کرده‌اند [۵]. اخیراً^۱ پیش‌بینی شده است که وینیل سیانامیدها $CH_2=CH-NHCN$ در فرم‌های پایدار سیس و ترانس ساختار مسطح را اتخاذ می‌کنند. سد چرخشی سیس-ترانس حدود 6 kcal/mol و زاویه پیوند CNC و HNC حدود 120° گزارش شده است، که بیانگر هیبرید sp^2 (سطح بودن $-NH-CN$) است [۶]. ساختار مسطح سیانامید در وینیل سیانامیدها بهترین توضیح‌دهنده فرم‌های رزونانسی موجود در این ترکیبات است (شکل ۱-۲).



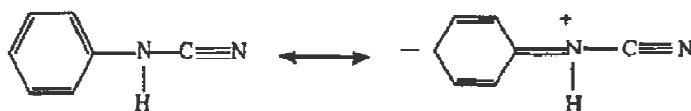
شکل ۱-۲ فرم‌های رزونانسی موجود در وینیل سیانامید [۶].

^۱ Brown

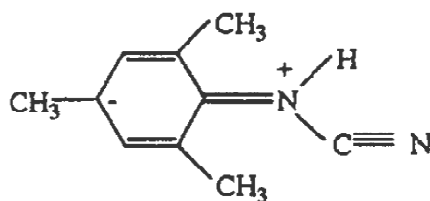
شیمی فنیل سیانامیدها به دلیل نقش فعال این لیگاندها در شیمی معدنی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. براساس جابه‌جایی‌های شیمیایی به دست آمده از $^{15}\text{N-NMR}$ تغییرات جابه‌جایی نیتروژن گروه آمیدی $\text{H}_2\text{N-}$ (در مقایسه با آمونیاک NH_3) و نیتروژن گروه سیانو $\text{-C}\equiv\text{N}$ (در مقایسه با متیل سیانید CH_3CN)، ایجاد بار مثبت روی اتم N گروه آمینی پیشنهاد شده است. بار مثبت ایجاد شده به دلیل ساختار π ایجادی در پیوند N-آریل می‌باشد که از دو سهم رزونانسی موجود پدید آمده است [۷].



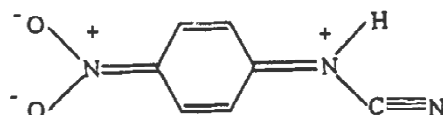
(I)



(II)



(III)



(IV)

شکل ۱-۳ سهم‌های رزونانسی موجود در (I) لیگاند سیانامید، (II) لیگاند فنیل سیانامید، (III) ۲، ۴ و ۶-تری‌متیل‌فنیل سیانامید و (IV) ۴-نیتروفنیل سیانامید [۷].

این فرم‌های رزونانسی ناشی از پیوند π ، ساختار سطح فنیل سیانامید را مانند وینیل سیانامید پایدار می‌کند. از طریق بهینه‌سازی انرژی با محاسبات کوانتوم مکانیکی^۱، تفاوت انرژی میان ساختارهای سطح و عمودی^۲ در فنیل سیانامید 4 kcal/mol گزارش شده است. به علاوه زاویه پیوند HNC و CNC ، حدود 120° گزارش شده که مؤید هیبرید شدن

¹ DFT-B₃LYP , ab Initio MP₂ levels

² perpendicular

sp^2 در وینیل سیانامید است. کاهش سد انرژی C-N از 4kCal/mol در فنیل سیانامید نسبت به 6kCal/mol در وینیل سیانامید ناشی از تفاوت ساختار پیوند π در این دو مولکول است [۷].

۳-۱ سیستم‌های انتقال بار

در زمینه الکترونیک‌های مولکولی، مسیر حرکت الکترون (به عنوان مهم‌ترین منبع اطلاعات) در طول مولکول در طراحی و مباحثی از جمله سیم‌های مولکولی، دیودها، سوئیچ‌های مولکولی و غیره حائز اهمیت است. ظرفیت و توانایی الکترون برای انتقال و حرکت از یک سمت مولکول به سمت دیگر مولکول از طریق پارامتر جفت شدن الکترون (V_{ab}) بیان می‌شود. برای به دست آوردن این پارامتر در کمپلکس‌های دو هسته‌ای با طول زیاد، بهترین حالت زمانی است که بتوان مولکول‌ها را در حالتی که انتقال الکترون درون مولکولی در حال انجام است مطالعه کرد. یکی از روش‌ها، استفاده از ترکیبات پارامغناطیس برای اندازه‌گیری مغناطیسی میان بخش‌های اکسایش-کاهش اطراف لیگاند پل است. بی‌شک کوپلاژ مغناطیسی فیزیکی از دیگر روش‌های اندازه‌گیری ارتباطات^۱ الکترونی در مولکول است [۸].

کمپلکس‌های چند ظرفیتی بدلیل توانایی ساده‌سازی مطالعه مسیرهای انتقال الکترون مورد توجه قرار گرفته‌اند. اکثر این ترکیبات و کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی باردار هستند و این ویژگی، باعث محدود کردن مطالعه آن‌ها به دلیل انحلال در حلال‌های با ثابت دی‌الکتریک بالا شده است. به علاوه سیستم‌های کمپلکس‌های چند ظرفیتی سیستم‌هایی دهنده-گیرنده هستند که می‌توانند خواص شبیه مولکول‌های گیرنده-دهنده آلی را نشان دهند. به طور خاص، انتقال‌دهندگان بار در این مولکول‌ها باعث افزایش قطبیت‌پذیری می‌شود [۹].

پیشنهاد شده است که هدایت متقاطع از طریق پل‌های NCN-Cu-NCN بین بخش‌های مجزا انجام می‌شود. واضح است که اگر خواص این ترکیبات به طور کامل شناخته شود، شیمی کوئوردیناسیون لیگاندهای فنیل سیانامید در هر دو فرم خنثی و آنیونی باید مورد بررسی قرار گیرد [۱۰].

۱-۳-۱ کشف پذیرنده‌های DCNQI

طبقه‌ای از مشتقات کوئینون‌ها با نام N و N'-دی‌سیانو کوئینون دی‌ایمین^۲ توسط اوملر^۳ و هونیک^۴ سنتز شده‌اند. این گروه از ترکیبات، پذیرنده‌های قوی می‌باشند و گروهی از کمپلکس‌های انتقال‌دهنده بار آن‌ها با استوکیومتری

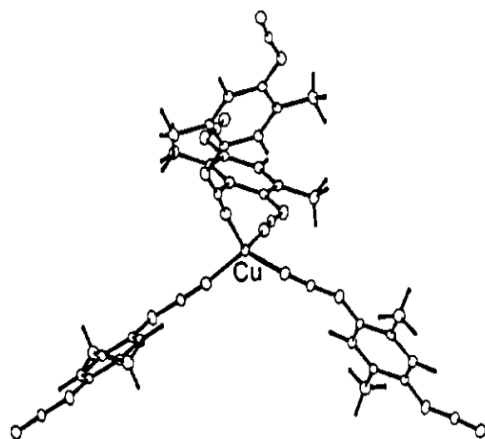
¹ communication

² DCNQI

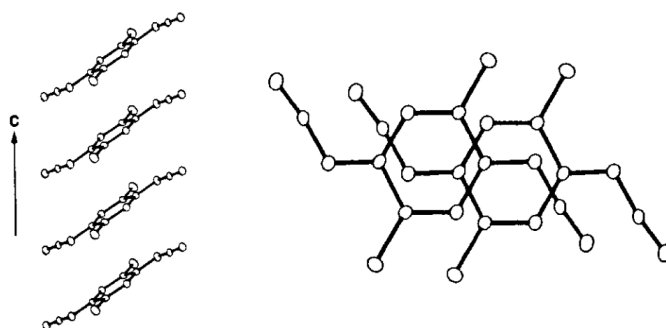
³ Aumuller

⁴ Hunig

$M(\text{DCNQI})_2$ هدایت الکتریکی از خود نشان می‌دهند. به عنوان مثال نمک مس از رادیکال آنیون ۲-دی متیل-N⁻دی سیانو کوئینون دی ایمین در دمای کمتر از ۳٫۵ درجه کلوین هدایت فلزی با $\sigma=500000 \text{ Scm}^{-1}$ را نشان می‌دهد. داده‌ها و اطلاعات ساختار بلورین نشان می‌دهد که یون‌های مس با DCNQI که در موقعیت پل قرار گرفته، ارتباط داخلی دارند که در این حالت هر یون مس در فضای کوئوردیناسیونی چهاروجهی واپیچش یافته با چهار گروه سیانامید قرار دارد [۱۱ و ۱۲].

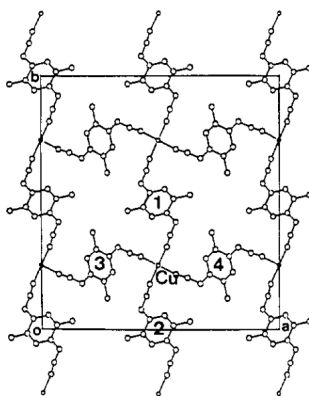


شکل ۴-۱ ساختار چهاروجهی انحراف یافته اطراف $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Cu}$ در دمای اتاق [۱۲].



شکل ۵-۱ نمایش نحوه همپوشانی و ارتباط صورت به صورت مولکول‌های $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Cu}$ در دمای اتاق [۱۲].

در شبکه بلورین نیز جدایی بخش π در DCNQI قابل مشاهده است. هدایت از طریق بخش π که در آن‌ها هر مولکول پذیرنده π دارای بار جزئی منفی است دیده می‌شود. حرکت الکترون‌ها از طریق بخش π می‌تواند بدون انتقال‌دهنده کولمبیک نیز انجام شود. برای انجام این مکانیسم در فلزات مولکولی با فرمول $\text{Cu}(\text{DCNQI})_2$ ، مس باید در حالت چند ظرفیتی باشد، این عامل از طریق پراش پرتو X نیز اثبات شده است که در آن‌ها حالت اکسایش میانه ۱٫۳ برای اتم مس مرکزی اندازه‌گیری شده است. محققان پیشنهاد داده‌اند که حالت چند ظرفیتی مس ناشی از جفت شدن مستقیم اوربیتال‌های d مس با اوربیتال‌های p_π از رادیکال آنیون DCNQI است [۱۱].



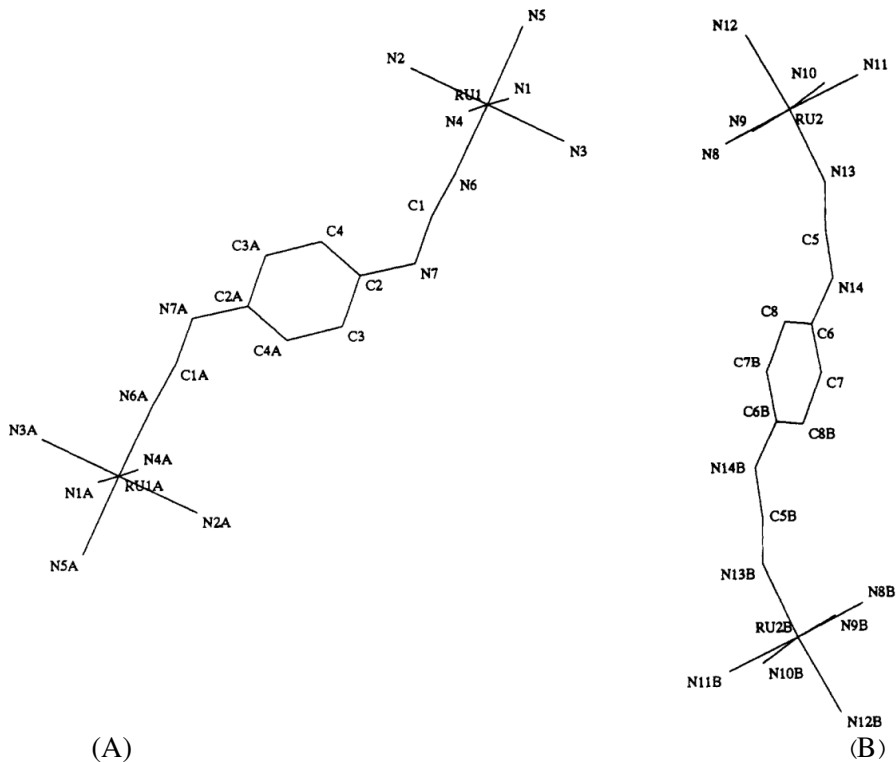
شکل ۱-۶ ساختار شبکه‌ای $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Cu}$ در دمای اتاق [۱۲].

مطالعات کراتچلی^۱ و همکارانش پس از کشف و سنتز نمک مس با ۲-۵ دی-متیل-N'-N-دی‌سیانو کوئینون دی‌ایمین توسط هونینگ^۲ و همکارانش، نشان داد که طبیعت کاتیون و مشتقات آن (گروه‌های استخلافی روی N'-N-دی‌سیانو کوئینون دی‌ایمین) اثرات زیادی بر روی خواص الکترونی نمک‌های بلورین دارد. پیشنهاد شده است که هدایت از طریق سیستم الکترونی π در N'-N-دی‌سیانو کوئینون دی‌ایمین با همکاری هدایت از طریق یون‌های مس که بخش‌های مجزایی را ایجاد می‌کنند، انجام می‌شود. اگر این نظریه درست باشد، این ترکیبات الکترونی به عنوان رساناهای چندوجهی خواهند بود. برای این که بتوان خواص الکترونی نمک‌های رادیکال-آنیون N'-N-دی‌سیانو کوئینون دی‌ایمین را به درستی تفسیر کرد، باید شیمی کوئوردیناسیون و خواص الکترونی گروه سیانامید به طور کامل تشریح گردد. شیمی کوئوردیناسیون لیگاندهای سیانامید، به جز در مواردی، نادیده گرفته شده است. احتمالاً این عدم توجه ناشی از پلیمر شدن خود به خودی این لیگاندها می‌باشد. لیگاندهای فنیل سیانامید بسیار پایدار هستند و می‌توان آن‌ها را در بازده‌های بالا به دست آورد. زمانی که این لیگاندها پروتون خود را طی پدیده حذف پروتون از دست می‌دهند، می‌توانند به صورت شبه‌هالوژن‌ها عمل کرده و کوئوردیناسیون با یون‌های فلزی π -اسیدی بدهند. زمانی که لیگاندهای فنیل سیانامید در فرم خنثی و یا آنیونی با پنتاآمین روتینوم (III) کوئوردینه می‌شود، انتقالات لیگاندها به فلز^۳ در طیف الکترونی آن‌ها دیده می‌شود [۱۳].

در اولین قدم در ساختن کمپلکس‌های دوهسته‌ای دارای سیستم انتقال الکترون، یافتن نمونه‌ای مناسب با برهمکنش‌های قوی بین بخش‌های پارامغناطیسی اهمیت ویژه دارد. از سیستم‌های کمی در این زمینه می‌توان استفاده کرد.

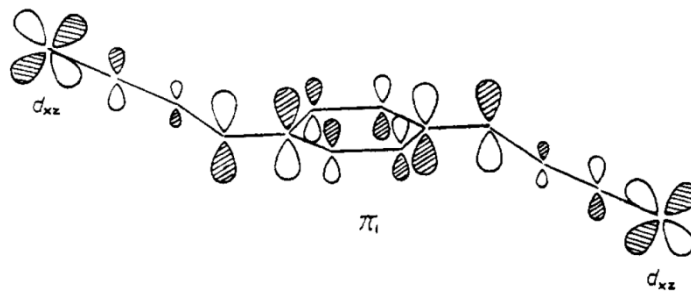
¹ Crutchley
² Hunig
³ LMCT

کراتچلی گروه NCN را به عنوان بخش کوئوردینه شونده مناسب در برقراری برهمکنش های مغناطیسی مؤثر معرفی کرد. در حالی که هم زمان با برهمکنش های مغناطیسی، این لیگاندها در انتقالات الکترون داخل مولکول نیز بسیار مؤثر هستند [۱۴].



شکل ۷-۱ صور تبدی های مختلف مولکول دو هسته ای $[\mu\text{-Dicyd}\{-\text{(NH}_3\text{)}_5\text{Ru}\}_2][\text{OTs}]_4\text{.acetone}$ ، برای وضوح بیشتر مولکول استون و آنیون توسیلات از شکل حذف شده اند [۱۴].

در صورت بندی A بهترین زاویه دوجهی بین اتم های $\text{N}(6)$, $\text{Ru}(1)$, $\text{N}(2)$, $\text{N}(5)$, $\text{N}(3)$ و صفحه حلقه فیل، 12° و زاویه پیوند Ru-NCN ، 175° محاسبه شده است. در این حالت اوربیتال HOMO^۱ از لیگاند پل بالاترین هم پوشانی با اوربیتال d_{π} روتنیوم را نشان می دهد که در شکل ۸-۱ نمایش داده شده است [۱۴].



شکل ۸-۱ هم پوشانی اوربیتال HOMO لیگاند پل با اوربیتال های d_{π} روتنیوم [۱۴].

¹ Highest Occupied Molecular Orbital