

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان:

سنتز و شناسایی کمپلکس های برخی از فلزات واسطه با ۲-آمینو متیل  
پیریدین و لیگاند پل ساز دی کربوکسیلات

استاد راهنما

دکتر بهروز شعبانی

استاد مشاور

دکتر علی اکبر خاندان

پژوهشگر

سولماز خداپناه

بهمن ماه ۹۲

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ ﴿١﴾ خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ ﴿٢﴾

اقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ ﴿٣﴾ الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ ﴿٤﴾ عَلَّمَ الْإِنْسَانَ

مَا لَمْ يَعْلَمْ ﴿٥﴾

نام خانوادگی دانشجو : خداپناه	نام : سولماز
عنوان پایان نامه : سنتز و شناسایی کمپلکس های برخی از فلزات واسطه با ۲-آمینو متیل پیریدین و لیگاند پل ساز دی کربوکسیلات	
اساتید راهنما : دکتر بهروز شعبانی استاد مشاور : دکتر علی اکبر خاندان	
مقطع تحصیلی : کارشناسی ارشد رشته : شیمی	گرایش : شیمی معدنی
دانشگاه : تبریز	تاریخ فارغ التحصیلی: بهمن ماه ۱۳۹۲
دانشکده : شیمی	
تعداد صفحه : ۱۲۲	
کلید واژه ها : لیگاند دی کربوکسیلات، لیگاند 2-آمینومتیل پیریدین، ترکیبات پلیمری کئوردیناسیونی، تعیین ساختار با اشعه X	
<p><b>چکیده:</b> لیگاندهای پل شونده و لیگاندهای انتهایی مناسب نقش مهمی در شیمی کئوردیناسیون فلزات واسطه و فلزات گروه اصلی دارند. در این کار پژوهشی ما تلاش کرده ایم سری جدیدی از کمپلکسهای کئوردیناسیونی را از طریق واکنش فلزات مختلف نظیر مس، نیکل و... با لیگاند های پل شونده ی دی کربوکسیلاتی و لیگاند های کیلیت کننده مناسب نظیر ۲-آمینو متیل پیریدین و لیگاندهای شیف باز مشتق شده از تراکم آمین با سالیسیل آلدهید (<math>HL^1</math>) و تراکم آمین با پیریدین ۲- کربالدهید (<math>L^2</math>) سنتز نماییم. در مراحل بعدی کمپلکسهای سنتزی با روشهای معمول شناسایی نظیر FT-IR ، UV-Vis و کریستالوگرافی با اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفتند. خاصیت الکترو شیمیایی لیگاندها و کمپلکسهای سنتزی مطالعه شد. کمپلکس (۱) از واکنش ۲-آمینومتیل پیریدین با ۲-آمینوترفتالیک اسیدو یون نیکل (II) سنتز شده و ساختار آن با کریستالوگرافی اشعه X تعیین شد. کمپلکس (۲و۴) از واکنش لیگاند شیف باز <math>HL^1</math> و لیگاند پل ساز ترفتالیک اسید با یونهای نیکل (II) و کبالت (II) سنتز شد. کمپلکسهای (۳و۵) از واکنش لیگاند شیف باز <math>L^2</math> و ۲-آمینو ترفتالیک اسید با یونهای مس (II) و نیکل (II) بدست آمد. نتایج حاصل از آنالیز کریستالوگرافی نشان میدهد کمپلکس (۱) <math>[[[Ni(amin)_2]atpht]_2(DMF)]_n</math> کمپلکس پلیمری با کئوردیناسیون شش و آرایش اکتا هدرال برای اتم مرکزی می باشد. در ساختار آن لیگاند ۲-آمینو متیل</p>	

پیریدین بعنوان لیگاند دهنده (N) در موقعیت استوایی و ۲-آمینو ترفتالیک اسید بعنوان لیگاند دهنده (O) در موقعیت محوری به فلز مرکزی کئوردینه می شوند.

ساختارهای پیشنهادی برای کمپلکس های ۲ و ۳ و ۴ و ۵ مطابق با آنالیز CHN و طیفهای FT-IR، UV-Vis بترتیب مسطح مربع برای کمپلکس (۲) و هرم مربعی برای کمپلکس (۳) و هشت وجهی برای دو کمپلکس (۴ و ۵) میباشد.

## فهرست مطالب

## فصل اول: بررسی منابع

## عنوان صفحه

۱- مقدمه .....	۱
۱-۱ بررسی لیگند آمینومتیل پیریدین و برخی ساختارهای حاصل از آن .....	۱
۱-۲ شیف باز .....	۱۰
۱-۳ روشهای مختلف سنتز آمینها .....	۱۲
۱-۳-۱ سنتز آمینها از طریق هیدروژن زدایی اکسایشی (ODH) آمینها .....	۱۳
۱-۳-۲ سنتز آمینها از اتصال اکسایشی الکلها و آمینها .....	۱۴
۱-۳-۳ سنتز آمینها از طریق هیدروآمین دار کردن آلکینها با آمینها .....	۱۴
۱-۴ اهمیت لیگاندهای شیف باز .....	۱۴
۱-۵ کمپلکسهای فلزی شیف باز .....	۱۶
۱-۵-۱ واکنش مستقیم ۱۶ .....	۱۶
۱-۵-۲ ترکیب کردن اجزای تشکیل دهنده .....	۱۷
۱-۵-۳ تبادل آمین .....	۱۷
۱-۵-۴ تبادل کیلیت .....	۱۸
۱-۵-۵ تبادل فلز .....	۱۸
۱-۵-۶ سنتز قالبی .....	۱۸
۱-۶ کاربرد کمپلکسهای لیگاندهای شیف- باز .....	۱۹

۲۲.....	۷-۱ لیگندهای بر پایه کربوکسیلاتها
۳۱.....	۷-۱ لیگندهای چندعاملی
۳۶.....	۸-۱ بررسی طیفهای FT-IR لیگاندهای کربوکسیلاتی
۳۸.....	۹-۱ هدف از اینکار پژوهشی

## فصل دوم

صفحه	عنوان
۴۰.....	۲- بخش تجربی
۴۰.....	۲-۱ دستگاهها و تجهیزات بکاررفته
	۲-۲ مواد بکاررفته ۴۱
۴۲.....	۲-۳ روش تهیه مواد
۴۲.....	۲-۳-۱ روش تهیه لیگاندها یشیفباز

## فصل سوم

صفحه	عنوان
۴۸.....	۳-۱ بررسی تفسیر نتایج لیگاندها و کمپلکسها استتزیبا طیفسنجی FT-IR
۴۸.....	۳-۱-۱ روش استتزی و مشخصات لیگاندهای $HL^1$ و $L^2$
۴۹.....	۳-۱-۲ بررسی طیفهای FT-IR لیگاندها بکاررفته
۵۳.....	۳-۱-۳ بررسی کمپلکسها استتزی
۶۳.....	۳-۲ بررسی طیفهای الکترونی در ناحیه مرئیو فرابنفش (UV-Vis)
۶۳.....	۳-۲-۱ طیفهای الکترونی لیگاندهای $HL^1$ و $L^2$
۶۶.....	۳-۲-۲ بررسی طیفهای الکترونی کمپلکسها

۳-۳	بررسی ساختار کمپلکسهای سنتزی.....	۸۲
۳-۳-۱	بررسی ساختار کمپلکس $[[[Ni(amin)_2]atpht]_2(DMF)]_n$ .....	۸۲
۳-۳-۲	بررسی ساختار کمپلکسهای ۲ و ۳ و ۴ و ۵.....	۹۱
۳-۴	نتیجه گیری.....	۹۱
	پیشنهادات.....	۹۲
	منابع.....	۹۳
	ضمائم.....	۱۰۰

## فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) لیگاند ۲-آمینو متیلپیریدین .....	۱
شکل (۲-۱) ایزومرهای هندسی $[Co(DIEN)(AMPY)CL]^{2+}$ .....	۲
شکل (۳-۱) مسیرهای تپلاشیحد واسطدوهر میمثلثالقاعده .....	۳
شکل (۴-۱) نمایاورتپازدیمر $[Cu_2(L-OAC)_4(MENHPY)_2]$ .....	۴
شکل (۵-۱) آرایشاطرافاتممسدرزنجیرهکمپلکس (بالا) آرایشاتمهایمسوزنجیرههادرصفحه .....	۴
شکل (۶-۱) هندسهاطرافاتمهایمسمرکز یوساختار حاصل از لیگاندها پیل سازه-۴-آمینو متیلپیریدین .....	۵
شکل (۷-۱) برهمکنشهایهیدروژنی (بالا) برهمکنشهای $Ni... \Pi$ (پایین) .....	۶
شکل (۸-۱) پیوندهایهیدروژنیوبرهمکنشهای $C-H... \Pi$ وبرهمکنشهای $Ni... \Pi$ در کمپلکس .....	۸
شکل (۹-۱) واحدمولکولی $[Fe(AMPY)_3](ClO_4)_2$ .....	۹
شکل (۱۰-۱) لیگاند دیآمینوتریآمین .....	۹
شکل (۱۱-۱) تعداد لمر بو طبهستتزیکایمیناز یکآلدهیدو یکآمین .....	۱۰
شکل (۱۲-۱) واکنشتر اکمییکتر کییکر بو نیلییا آمین .....	۱۱
شکل (۱۳-۱) روشهایستتزیگوناگونبرایستتزیامینها .....	۱۲
شکل (۱۴-۱) ستتزیامینبو سیلها اتصالاکسایشیآمینها .....	۱۳
شکل (۱۵-۱) ستتزیامینها بو سیلها کسایشفتو کاتالیتکیآمینها .....	۱۳
شکل (۱۶-۱) ستتزیامینها با استفادهاز واکنشهایهیدروژنزدایی .....	۱۴
شکل (۱۷-۱) هیدرو آمیندار کردنالکینها برایستتزیکتیمینها و آلدیمینها .....	۱۴
شکل (۱۸-۱) مدهایکتوردیناسیونیلینگند پیریدینو لیگاند کربو کسيلات .....	۲۴
شکل (۱۹-۱) مدهایکتوردیناسیونیدیکر بو کسيلاتهایایزومر .....	۲۵
شکل (۲۰-۱) دیکر بو کسيلاتهایارتباطدهندمختلغاز نظر گروههایعاملیوطول .....	۲۹
شکل (۲۱-۱) سریساختارهایهمشیکه (IRMOFs) باشبکهکعبی .....	۲۹
شکل (۲۲-۱) کلاسترهایاتمفلزیولیگاند دیکر بو کسيلاتی .....	۳۰

- شکل (۱-۲۳) لیگاندهای چند عاملی کربوکسیلاتی ..... ۳۲
- شکل (۱-۲۴) لیگاندهای چند عاملی دیکربوکسیلاتی ..... ۳۳
- شکل (۱-۲۵) کلاستر استاتاکروم ..... ۳۳
- شکل (۱-۲۶) (A) ۲ و ۳- پیرازیندیکربوکسیلکاسید و (B) یکپازمدهایکتور دیناسیونی ۲ و ۳- پیرازیندیکربوکسیلات. ۳۴
- شکل (۱-۲۷) دیکربوکسیلاتهای شامل بخشهای کیلیت ..... ۳۵
- شکل (۱-۳) (الف) تهیه لیگند  $L^2$  (ب) تهیه لیگند  $HL^1$  ..... ۴۸
- شکل (۲-۳) طیف FT-IR لیگند  $L^2$  ..... ۵۱
- شکل (۳-۳) طیف FT-IR لیگند  $HL^1$  ..... ۵۱
- شکل (۳-۴) طیف FT-IR کمپلکس ۱ ..... ۵۷
- شکل (۳-۵) طیف FT-IR کمپلکس ۲ ..... ۶۱
- شکل (۳-۶) طیف FT-IR کمپلکس ۳ ..... ۶۱
- شکل (۳-۷) طیف FT-IR کمپلکس ۴ ..... ۶۲
- شکل (۳-۸) طیف FT-IR کمپلکس ۵ ..... ۶۲
- شکل (۳-۹) طیفالکترونیلیگاندهای  $HL^1$  و  $L^2$  ..... ۶۳
- شکل (۳-۱۰) طیفالکترونیلیگند ۲- آمینومتیلپیریدین ..... ۶۴
- شکل (۳-۱۱) طیفالکترونیلیگاندهای (A) ترفتالیکاسید و (B) ۲- آمینوترفتالیکاسید **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**
- شکل (۳-۱۲) طیفالکترونیکمپلکس ۱ ولیگند ۲- آمینومتیلپیریدین، فلز نیکلاستات II در ناحیه ۱۱۰۰-۲۰۰ nm ..... ۶۸
- شکل (۳-۱۳) طیفالکترونیکمپلکس ۱ در ناحیه ۱۱۰۰-۴۰۰ ..... ۶۹
- شکل (۳-۱۴) طیفالکترونیکمپلکس ۲ در ناحیه فرابنفش ..... ۷۰
- شکل (۳-۱۵) طیفالکترونیکمپلکس ۳ در ناحیه فرابنفش ..... ۷۳
- شکل (۳-۱۶) طیفالکترونیکمپلکس ۳ در ناحیه مرئی ..... ۷۳
- شکل (۳-۱۷) طیفالکترونیکمپلکس ۴ در ناحیه فرابنفش ..... ۷۵
- شکل (۳-۱۸) طیفالکترونیکمپلکس ۴ در ناحیه مرئی **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**
- شکل (۳-۱۹) طیفالکترونیکمپلکس ۵ در ناحیه فرابنفش ..... ۷۷
- شکل (۳-۲۰) طیفالکترونیکمپلکس ۵ در ناحیه مرئی ..... ۷۷

شکل ۳-۲۱) ساختار کمپلکس.....	۸۲
شکل ۳-۲۲) ساختار سلول واحد کمپلکس.....	۸۴
شکل ۳-۲۳) کئوردیناسیون آمینو ترپتالاتیپفلز مرکزی.....	۸۴
شکل ۳-۲۴) نمایش آرایش اتمهای اطراف فلز مرکزی برای کمپلکس.....	۸۶
شکل ۳-۲۵) نمایش عناصر تقارن کمپلکس.....	۸۷
شکل ۳-۲۶) نمایش پیوندهای هیدروژن در کمپلکس.....	۸۷
شکل ۳-۲۷) برهمکنشهای $\pi - \pi$ آروماتیک.....	۸۸

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۲-۱) لیست مواد استفاده شده.....	۴۱
جدول ۳-۱۲) طول موجهای (nm) ناشی از بررسی طیفهای UV-Vis برای کمپلکس ۳.....	۷۴
جدول ۳-۱۳) طول موجهای (nm) ناشی از بررسی طیفهای UV-Vis برای کمپلکس ۴.....	۷۶
جدول ۳-۱۴) طول موجهای (nm) ناشی از بررسی طیفهای UV-Vis برای کمپلکس ۵	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
جدول ۳-۱۵) داده‌های آنالیز عنصری و نیز اعداد موجی طیفهای FT-IR کمپلکسهای ۲، ۳، ۴، ۵.....	۸۷
جدول ۳-۱۶) بخش‌های انتخاب شده ای از طول پیوندهای کمپلکس	(۱)..... ۸۸
جدول ۳-۱۷) بخش‌های انتخاب شده ای از زوایای کمپلکس (۱).....	۸۸
جدول ۳-۱۸) داده‌های آنالیز عنصری و نیز اعداد موجی طیفهای FT-IR کمپلکسهای ۲، ۳، ۴، ۵.....	۸۹



فصل اول

بررسی منابع

## مقدمه

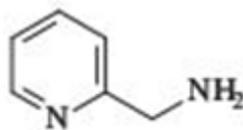
در سالهای اخیر تحقیقات بسیاری در زمینه طراحی و تهیه ترکیبات کئوردیناسیونی پلیمری صورت گرفته است سنتز این قبیل مواد پلیمری چند بعدی به دلیل تنوع ساختاری جالب و کاربردهای بالقوه ای از قبیل هدایت الکتریکی، آهن رباهای مولکولی، جذب مولکولی و ارتباط با فعالیت های بیولوژیکی علایق فراوانی را بخود جلب کرده است.

برای تشکیل ساختارهای سوپر مولکولی چند بعدی پیوندهای کووالانسی کئوردینه شده و بر همکنش های غیر کووالانسی ( پیوندهای هیدروژنی، برهمکنشهای  $\pi-\pi$  ) بطور همزمان شرکت میکنند.

در پلیمرهای کئوردیناسیونی توپولوژی کلی ساختار توسط ارجحیت های کئوردیناسیونی مرکز فلزی و لیگند های پل شونده کنترل می شود همچنین آنیون های همراه، دما و حلال نقش تعیین کننده ای را دارند.

## ۱-۱ بررسی لیگاند آمینو متیل پیریدین و برخی ساختار های حاصل از آن

لیگاند ۲- آمینو متیل پیریدین بعنوان لیگاند دو دندانه ای بلوکه کننده شامل اندرکنشهای بین مولکولی و درون مولکولی بوده و بسته به نوع اتم فلز و محیط کئوردیناسیونی هم بعنوان لیگاند کی لیت و هم لیگند پل ساز عمل میکند که البته مد کی لیت آن بسیار معمول بوده و مد پل شونده در بعضی از کمپلکسهای Ag(I) دیده شده است در نتیجه ساختارهای متنوعی با خواص ویژه برای این لیگند مشاهده میشود این لیگاند بعنوان یک دی آمین نامتقارن در بررسی برهمکنشهای  $\pi$ -aromatic C-H---بکار رفته، همچنین با دارا بودن سیستم ( $\pi$ ) در برهمکنشهای  $\pi-\pi$  و M- $\pi$ bonding شرکت می کند (شکل ۱-۱).

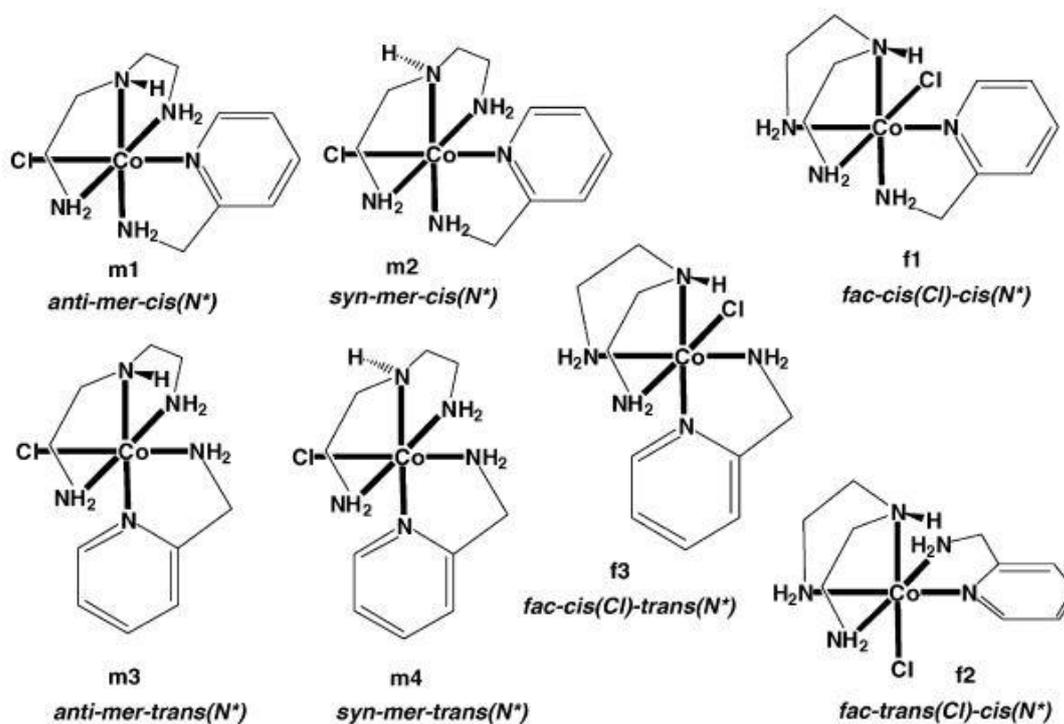


شکل ۱-۱) لیگاند ۲-آمینو متیل پیریدین

دو آمینو متیل پیریدین بصورت لیگند چند دندانه ای با استرئو شیمی ویژه برای جداسازی و شناسایی

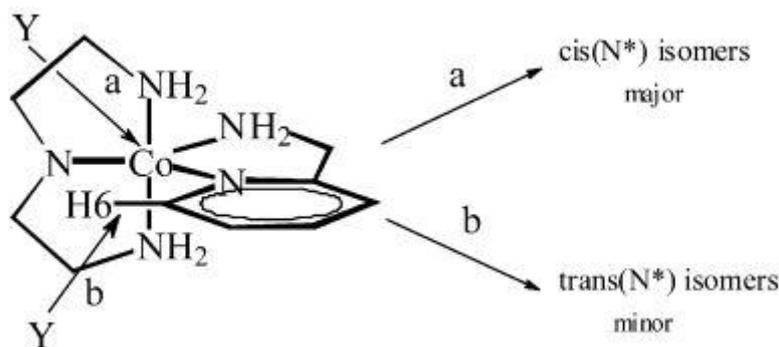
ایزومرهای فضایی جهت بررسی های سینتیکی بکار رفته است.

سیستم  $[\text{Co}(\text{dien})(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$  برای جداسازی و شناسایی هفت ایزومر هندسی بررسی شده است. این هفت ایزومر در طی فرآیند جانشینی (از دست دادن یا وارد شدن دوباره یون  $\text{Cl}^-$ ) می تواند به همدیگر تبدیل شوند. در اصل طراحی این ساختارها روش جدیدی برای بررسی دقیق تر مکانیسم های سینتیکی می باشد. مثلاً جنبه های نامحسوسی از مکانیسم هیدرولیز بازی بوسیله مطالعه این ایزومرها ممکن می شود (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۱) ایزومرهای هندسی  $[\text{Co}(\text{dien})(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$

بدلیل استرئوشیمی جزء استخلافی پیریدیل، دو مسیر وارد شدن گروه Y در حد واسط دو هرمی مثلثی به طور واضحی متفاوت می باشند. بلوکه کننده  $\text{H}_6$  یکی از دو مسیر ممکن برای گروه وارد شونده می باشد که منجر به ایجاد ایزومر سیس می شود. از نظر پایداری نسبی، ایزومر ترانس محصول عمده بوده نسبت به ایزومر سیس کمتر تحت فشار و کشیدگی می باشد. در آغاز هیدرولیز بازی، فرم سیس، فرم غالب می باشد (از نظر سینتیکی) ولی بصورت تدریجی تبدیل به ایزومر پایدارتر ترانس می شود، شکل (۱-۳).



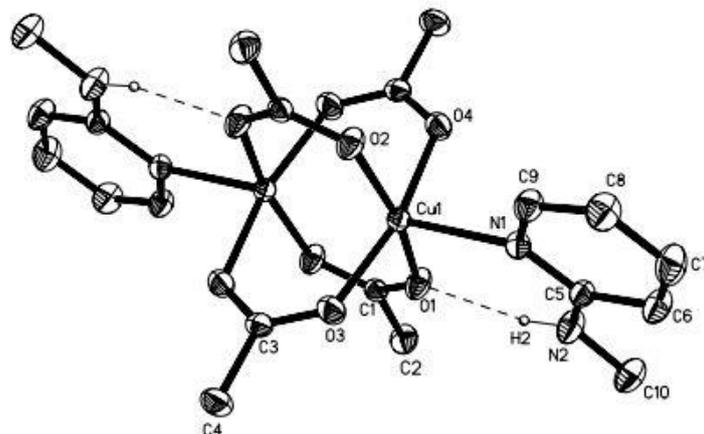
شکل ۲-۱) مسیرهای تلاشی حدواسط دو هرمی مثلث القاعده

اگر هر ایزومر مر دارای همان توزیع محصول سینتیکی باشد این امر شاهدهی بر تأیید نوع حد واسط خواهد بود. همچنین گروه پیریدیل بعنوان دهنده (N) مانع از دپروتونه شدن سایت های بالقوه، خواهد شد. اگر این سایت ها، سایت های واکنش پذیر برای کاتالیز بازی باشند دو ایزومر، از چهار ایزومر مر، از دو تای دیگر خیلی فعال خواهد بود [۱].

لیگاند آمینو متیل پیریدین بسته به موقعیت اتم های نیتروژن نسبت به هم، می تواند بعنوان لیگاند کی لیت کننده و یا بعنوان لیگاند پل شونده عمل کند.

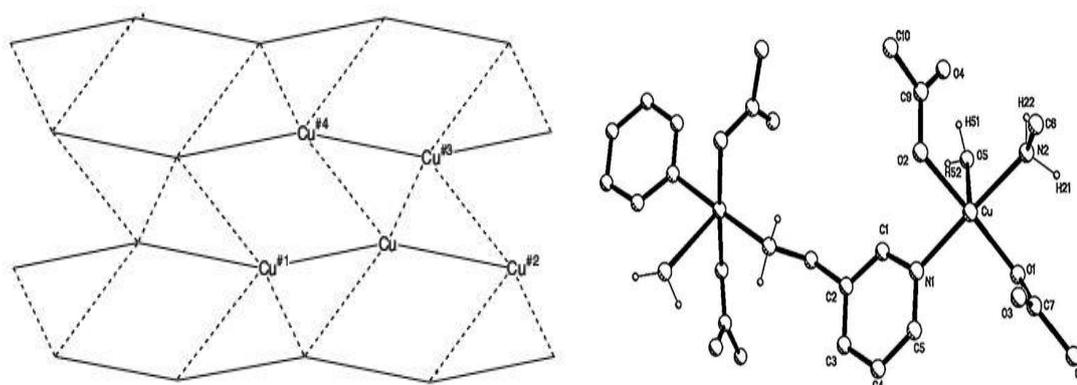
کمپلکس دو هسته ای مس استات دو آبه  $[Cu_2(\mu - OAC)_4(H_2O)_2]$  با چهار گروه پل شونده استات و مولکول های آب در موقعیت محوری، یکی از ترکیبات مس (II) می باشد که از نظر ساختاری و مغناطیسی بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. احتمال کئوردینه شدن لیگاند آمینو متیل پیریدین و به تبع آن اندرکنش با  $[Cu_2(\mu - OAC)_4(H_2O)_2]$  وابسته به موقعیت دو اتم نیتروژن در ساختار آن می باشد.

لیگاند ۲- متیل آمینو پیریدین نیز در این کمپلکس دو هسته ای موقعیت های محوری هر اتم مس را اشغال می کند و از طریق اتم نیتروژن به آنها کئوردینه شده و کمپلکس دو هسته ای  $Cu_2(\mu - [OAc]_4(MeNHpy)_2]$  را ایجاد مینماید (شکل ۱-۴).

شکل ۱-۳) نمای اورتپ از دایمر  $[Cu_2(l-OAc)_4(MeNHpy)_2]$ 

ایزومر ۲- آمینو متیل پیریدین در واکنش با استات مس بعنوان لیگاند دو دندان ای کی لیت کننده عمل کرده و زنجیرهای پلیمری تک بعدی ایجاد می کند. واحدهای تکرار شونده  $[Cu_2(\mu-OAC)_2(NN)_2]^{2+}$  و  $[Cu_2-(\mu-OAC)_4]$  که توسط پل های سین- آنتی استات بهم وصل شده اند، زنجیر پلیمری را ایجاد مینماید. گروههای استات در واحد  $[Cu_2(\mu-OAC)_2(NN)_2]^{2+}$  بعنوان پل تک دندان ای عمل می کند.

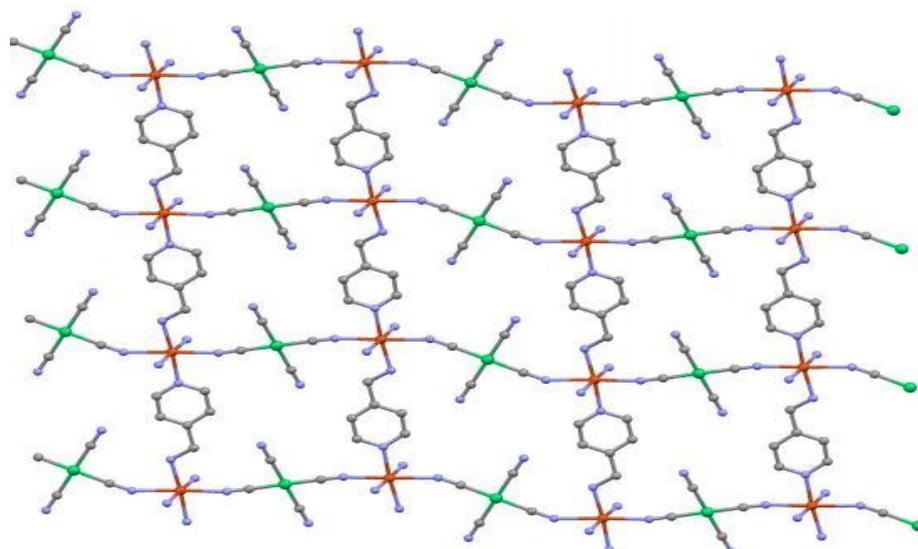
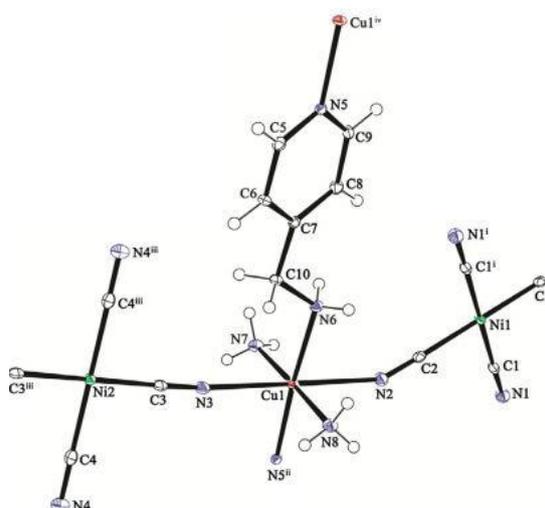
ایزومر ۳- آمینو متیل پیریدین، بدلیل موقعیت اتم های نیتروژن به عنوان پل عمل کرده، در واکنش این لیگاند با  $[Cu_2(\mu-OAC)_4]$  گروه های دایمری شکسته شده و زنجیرهای تک بعدی پلیمری ایجاد می شوند. در این زنجیرها، گروه های استات بعنوان لیگاندهای تک دندان ای به اتم های مس کئوردینه شده و لیگاند ۳- آمینو متیل پیریدین بعنوان لیگاند پل دو دندان ای عمل کرده و به دو اتم مس از طریق دو اتم نیتروژن کئوردینه می شود. پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرها منجر به شکل گیری صفحات می شود [2].



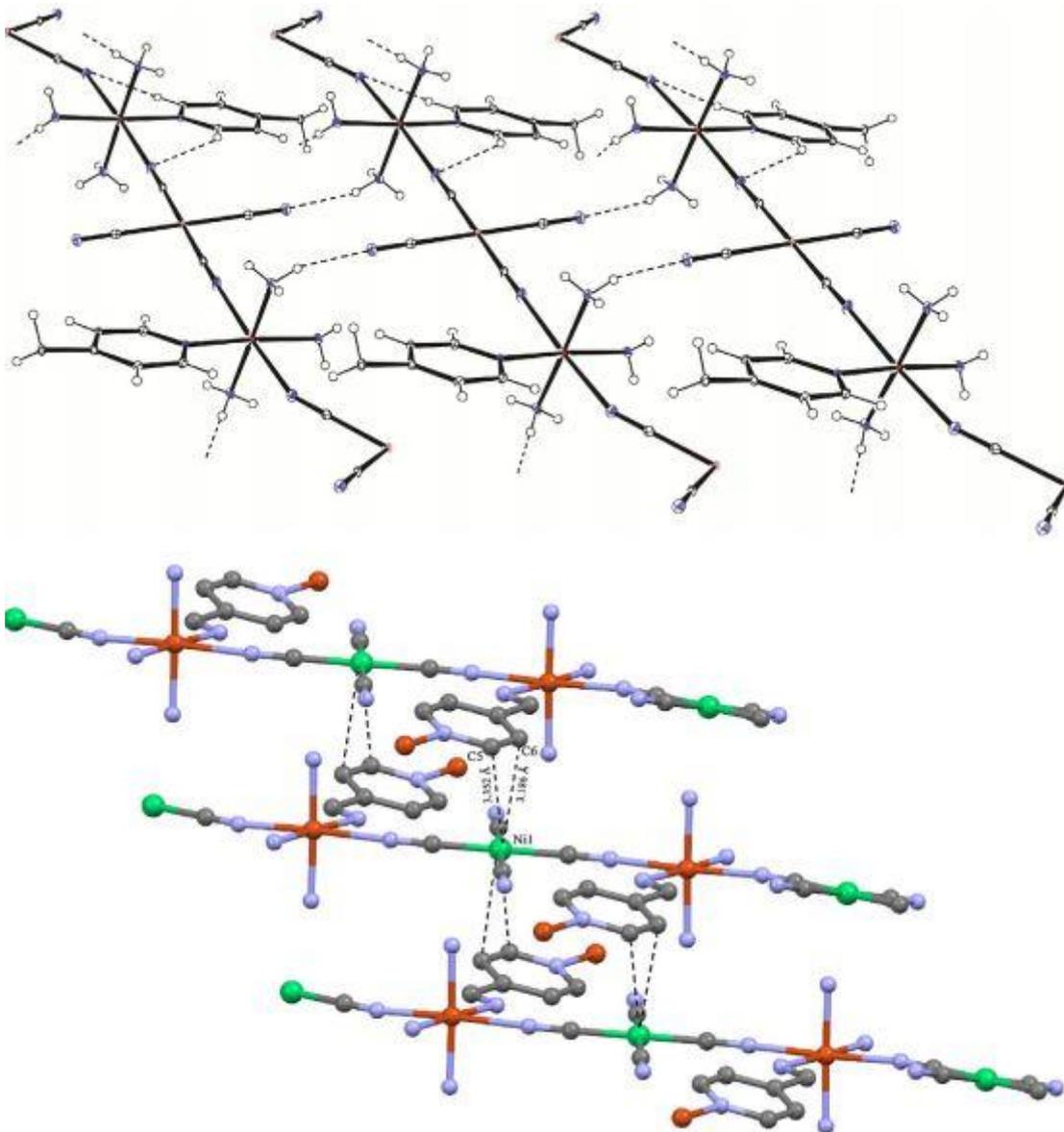
شکل ۱-۴) آرایش اطراف اتم مس در زنجیره کمپلکس (سمت راست) آرایش اتمهای مس و زنجیره ها در صفحه (سمت

(چپ)

برخی از کمپلکسهای کاتیونی لیگاند ۴-آمینو متیل پیریدین واحدهای ساختاری ایده آلی برای ساخت پلیمرهای کئوردیناسیونی هستند. کمپلکس کاتیونی  $[Cu(ampy)_2]^{2+}$  و آنیون  $[M(CN)_4]^{2-}$  از طریق لیگاندهای پل شونده سیانیدی به هم متصل میشوند ساختارهای یک بعدی تشکیل یافته از طریق لیگند پل ساز  $\mu$ -ampy بهم متصل شده و ساختار دو بعدی را ایجاد مینمایند، بدلیل برهمکنشهای  $M... \pi$  و پیوندهای هیدروژنی شبکه های سه بعدی تشکیل میشوند [3].



شکل (۵-۱) هندسه اطراف اتم های مس مرکزی و ساختار حاصل از لیگاندهای پل ساز ۴-آمینو متیل پیریدین



شکل ۱-۶) برهمکنشهای هیدروژنی (بالا) برهمکنشهای  $Ni \dots \pi$  (پایین)

کمپلکس های چند فلزی با ساختارهای گوناگون دسته بزرگی از مواد و ترکیبات مولکولی با خواص مغناطیسی جالب از قبیل آهنرباهای تک مولکولی<sup>۱</sup> (SMMs) و آهنرباهای تک زنجیری<sup>۲</sup> (SCMs) و ... را تشکیل می دهند.

<sup>۱</sup>Single Molecule Magnets

<sup>۲</sup>Single Chain Magnets

در این دسته از ترکیبات پل های فراوانی بکار برده شده که از بین آنها پل های سیانیدی بدلیل نامتقارن بودن لیگاند سیانید در تشکیل گونه های چند فلزی حائز اهمیت است. این لیگاند با تشکیل بخش های خطی  $(M' - CN - M)$  (  $M'$  و  $M$  یون های فلزی هستند) تا حدی کنترل ساختاری را فراهم نموده و از طرفی با وجود این آرایش های خطی پل شونده تبادل مغناطیسی بین مراکز کئوردینه شونده هشت وجهی ( $M$  و  $M'$ ) ممکن می شود.

مطالعات نشان می دهند که در اثر فرآیند خود تجمعی آغازگرهای مولکولی  $[M(CN)_x]^{n-}$  و کمپلکس های کاتیونی گوناگون کمپلکس های دو هسته ای و چند هسته ای و ترکیبات یک بعدی فراوانی سنتز شده اند. به عنوان مثال تجمع آغازگرهای  $[M(CN)_6]^{q-}$  و کاتیون های  $[M'L_x(H_2O)_y]^{q-}$  منجر به الحاق یون های پارامغناطیس به یکدیگر شده و جفت های  $M'(II) - M(III)$  مناسب به منظور دستیابی به برهمکنش های فرو مغناطیسی بین یون های فلزی مجاور انتخاب می شوند. آهنرباهای مولکولی جدیدی از  $Ni(II)-Cr(III)$  شامل لیگاند آلی کئوردینه شونده به  $Ni(II)$  می باشد، گزارش شده است.

اورتوگونالیته اوربیتال های مغناطیسی  $eg[Ni(II)] - t_2g[Cr(III)]$  جهت برهمکنش های فرو مغناطیسی بین یون های فلزی و سنتز مواد مغناطیس مولکولی بسیار مهم است.

موقعیت های کئوردیناسیونی در کمپلکس کاتیونی توسط لیگاندهای کمکی (L) گوناگونی اشغال می شود که از بین این لیگاندها، لیگاند ۲- آمینو متیل پیریدین حائز اهمیت است. این لیگاند توپولوژی حاملان اسپین در شبکه را تحت تأثیر قرار داده و منجر به خواص مغناطیسی می شود.

لیگاند ۲- آمینو متیل پیریدین و لیگاندهای مشابه ترکیبات ۶ کئوردینه پایداری  $[M'(L)(CN)_x]^{n-}$  بعنوان واحدهای ساختاری حاوی پل های سیانیدی در تشکیل ساختارهای با دیمانسیون پایین به وجود می آورد، از جمله این آغازگرها  $[Cr(ampy)(CN)_4]^-$  را میتوان نام برد. تعداد گروههای سیانیدی و آرایش نسبی آنها اطراف فلز ( $M'$ ) و بار کلی آغازگر وابسته به چند دندانه بودن و استرئوشیمی این لیگاندها دارد. در واقع با بکارگیری این لیگاندها سیستم های مغناطیسی جدیدی با پل های سیانیدی حاصل شده و دسترسی به تجمع های یک بعدی با خواص مغناطیسی مولکولی به آسانی صورت می گیرد [۴].

کمپلکس آنیونی تترا سیانو نیکل (II) به طور ویژه ای ساختارهایی با دیمانسیون پایین برای کاربردهای