



دانشکده شیمی  
گروه شیمی معدنی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان:

سنتز و مطالعه کمپلکس های برخی فلزات واسطه با لیگاند شیف باز  
آسیل هیدرازونی و لیگند آزید

اساتید راهنما

دکتر بهروز شعبانی، دکتر علی اکبرخاندان

استاد مشاور

دکتر سیدابوالفضل حسینی یزدی

پژوهشگر

سعیده السادات کاظمی

مرداد

۱۳۹۰

نام خانوادگی دانشجو: کاظمی	نام: سعیده السادات
عنوان پایان نامه: سنتز و مطالعه کمپلکس های برخی فلزات واسطه با لیگاند شیف باز آسپیل هیدرازونی و لیگند آزید	
اساتید راهنما: دکتر بهروز شعبانی، دکتر علی اکبر خاندان استاد مشاور: دکتر سیدابوالفضل حسینی یزدی	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	گرایش: معدنی
مقطع تحصیلی: شیمی	تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۰
مقطع تحصیلی: شیمی	تعداد صفحه: ۱۶۸
کلید واژه ها: شبه هالید و کمپلکس های آزید و تیوسیانات، کمپلکس های مس، کمپلکس منگنز، کمپلکس روی، طیف های الکترونی، بررسی مغناطیسی و شیف باز	
<p><b>چکیده:</b></p> <p>در این کار پژوهشی هدف سنتز کمپلکسهای حاوی آزید با برخی فلزات واسطه است. بدین منظور ابتدا لیگاندهای شیف باز حاصل از واکنش تراکمی ۴-پیریدین کربوکسیلیک اسید هیدرازید با ۲-پیریدین کربالدهید (HL<sup>1</sup>) و با ۲-پیریدین متیل کتون (HL<sup>2</sup>) سنتز شدند. لیگاندهای شیف باز HL<sup>1</sup> و HL<sup>2</sup> به وسیله طیف های <sup>1</sup>H-NMR و FT-IR مطالعه شدند. سنتز کمپلکسهای آزیدی مورد نظر با استفاده از نسبت های مولی ۱:۱:۸ از لیگاندهای HL<sup>1</sup> و HL<sup>2</sup> و نمک نیترات مس (II) و آزید، ۱:۳:۸ از شیف باز HL<sup>1</sup> و نمک منگنز کلرید (II) و آزید، ۱:۱:۸ از لیگاند شیف باز HL<sup>2</sup> و نمک استات روی (II) و آزید انجام شد. در ادامه به منظور بررسی اثر شبه هالید بر روی ساختار کمپلکس های مس، از تیوسیانات پتاسم استفاده گردید. در همه کمپلکس های مس با لیگاند شیف باز HL<sup>1</sup> و HL<sup>2</sup> آزید و تیوسیانات این لیگاند شبه هالید به صورت انتهایی به یون مس کنوردینه شدند. ساختار کمپلکس های سنتز شده با کریستالوگرافی اشعه ایکس مشخص شد. داده های کریستالوگرافی تشکیل پلیمرهای یک بعدی زیگزاگی از کمپلکس <math>[Cu_2(L^1)_2(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n</math> را تایید می کند. کمپلکس <math>[Cu(L^1)(SCN)]_n</math> و <math>[Cu(L^1)(N_3)]_n</math>، <math>[Cu(L^1)(N_3)]_n</math> دو بعدی می باشد که در آن یونهای مس از طریق دو آزید EO و با موقعیت استوایی-محوری با هندسه هشت وجهی بهم متصل شده اند. واحدهای دوهسته ای توسط نیتروژن موقعیت پارا حلقه پیریدین به واحدهای دو هسته ای دیگر متصل شده است. کمپلکس <math>[Mn_2(N_3)_4(L^1)_2(H_2O)_2 \cdot 0.75C_2H_5OH \cdot 1/4 H_2O]_n</math> یک پلیمر دو بعدی است که در آن نه تنها آزیدهای double-EO دیده می شود بلکه آزید به صورت Single-EE نیز کنوردینه شده است.</p> <p>کمپلکس <math>[Zn_2(L^1)_2(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n</math> نیز پلیمر دو بعدی می باشد که در آن یونهای روی از طریق دو آزید EO و با موقعیت استوایی-محوری با هندسه هشت وجهی بهم متصل شده اند. کمپلکس <math>Cu(HL^1)(SCN)(NCS)</math> یک تک هسته ای می باشد که تیوسیانات از دو دندان S و N به مس کنوردینه شده است. حضور گروه آزید و تیوسیانات در کمپلکسها بوسیله حضور پیک در ناحیه <math>2100-2000 \text{ cm}^{-1}</math> مورد تایید قرار گرفت. نتایج بدست آمده از طیف الکترونی و هدایت سنجی نشان می دهد که کمپلکس <math>[Cu(L^1)(N_3)]_n</math> از هندسه ی هرم مربعی در DMF انحراف نشان داده است و کمپلکس غیرالکترولیت است. نتایج UV جامد از کمپلکسهای مس با هندسه هرم مربعی نشان</p>	

---

می دهد که تیوسیانات در مقایسه با آزید تاثیر محسوسی بر روی قدرت میدان لیگاند در کمپلکس مشابه نداشته است. کمپلکس منگنز طبق بررسی انجام شده از طریق اندازه گیریهای مغناطیسی یک پلیمر دوبعدی با خاصیت Ferrimagnet-like با علامت کوپلاژ AF/AF/F می باشد. در این پلیمر آزیدهای double-EO کوپلاژ فرومغناطیسی و آزید EE کوپلاژ آنتی فرومغناطیسی را ایجاد می کند.

## فهرست مطالب

### فصل اول : بررسی منابع

- مقدمه..... ۱
- ۱-۱ لیگانهای پلساز..... ۱
- ۲-۱ آزید..... ۲
- ۳-۱ هیدرازونها..... ۵
- ۴-۱ کاربرد آسیل هیدرازونها و کمپلکسهای آنها..... ۶
- ۱-۴-۱ اثرات بیولوژیکی..... ۶
- ۲-۴-۱ خاصیت کاتالیزوری..... ۱۰
- ۱-۲-۴-۱ هیدرازونها با دندانهای PNO و PNN فعال کننده پیوند C-H..... ۱۰
- ۲-۲-۴-۱ اکسیداسیون آلکنها..... ۱۱
- ۳-۴-۱ هیدرازونها با قابلیت تجزیه کمی یونهای فلزی..... ۱۲
- ۵-۱ تنوع کئوردینه شوندهی آسیل هیدرازونها و بررسی کمپلکسهای آن..... ۱۳
- ۶-۱ بررسی کمپلکسهای مس و منگنز با لیگاند آزید..... ۱۵
- ۱-۶-۱ کمپلکسهای مس تک هسته‌ای با آزید انتهایی..... ۱۵
- ۱-۱-۶-۱ کمپلکسهای مس با محیط کئوردیناسیونی چهاروجهی و مربع مسطح..... ۱۵
- ۲-۱-۶-۱ کمپلکسهای مس با محیط کئوردیناسیونی هرم مربعی و دو هرمی مثلثی..... ۱۶
- ۲-۶-۱ کمپلکسهای مس دو هسته‌ای با پل آزید..... ۱۹

- ۱۹.....۱-۲-۶-۱ کمپلکس های با دو پل آزیدی EO.....
- ۲۱.....۲-۲-۶-۱ کمپلکس های با دو پل آزیدی EE.....
- ۳-۶-۱ بررسی چین خوردگی در حلقه های  $CuN_3$ - $CuN_3$  در ساختارهای aSP و aTBP
- ۲۳.....
- ۲۴.....۴-۶-۱ کمپلکس های مس-آزید با یک پل EE.....
- ۲۵.....۵-۶-۱ سیستم های یک بعدی یکنواخت.....
- ۲۵.....۵-۶-۱ سیستم های یک بعدی یکنواخت با پل آزیدی EE.....
- ۲۶.....۲-۵-۶-۱ سیستم های یک بعدی یکنواخت با پل آزیدی EO.....
- ۲۷.....۶-۶-۱ سیستم های یک بعدی غیر یکنواخت.....
- ۲۹.....۷-۶-۱ سیستم های یک بعدی با پل آزید ۳ و ۱ و ۱- $\mu$ .....
- ۲۹.....۸-۶-۱ سیستم های دوبعدی.....
- ۳۴.....هدف پایان نامه.....

## فصل دوم: مواد و روش ها

- ۳۵.....۱-۲ دستگاهها و تجهیزات بکار رفته.....
- ۳۶.....۲-۲ مواد بکار رفته.....
- ۳۶.....۳-۲ روش تهیه مواد.....
- ۱-۳-۲ روش تهیه لیگاندهای شیف باز
- ۳۷.....۱-۱-۳-۲ تهیه لیگاند  $N'$ -((پیریدین-۲-یل)متیلن)ایزو نیکوتینو هیدرازید ( $HL^1$ ).....
- ۳۷.....۲-۱-۳-۲ تهیه لیگاند  $N'$ -((پیریدین-۲-یل)اتیلیدین)ایزو نیکوتینو هیدرازید ( $HL^2$ ).....

۳۸.....	تهیه کمپلکسها	۲-۳-۲
۳۸.....	[Cu(L')(N <sub>۳</sub> )] <sub>n</sub> سنتز کمپلکس	۱-۲-۳-۲
۳۹.....	[Cu(L')(N <sub>۳</sub> )] <sub>n</sub> . [Cu <sub>۲</sub> (L') <sub>۲</sub> (N <sub>۳</sub> ) <sub>۲</sub> . ۲H <sub>۲</sub> O] <sub>n</sub> سنتز کمپلکس	۲-۲-۳-۲
۴۰.....	[Mn <sub>۲</sub> (N <sub>۳</sub> ) <sub>۴</sub> (L') <sub>۲</sub> (H <sub>۲</sub> O) <sub>۲</sub> . ۰/۶C <sub>۲</sub> H <sub>۵</sub> OH . ۱/۴ H <sub>۲</sub> O] <sub>n</sub> سنتز کمپلکس	۳-۲-۳-۲
۴۰.....	Cu(HL')(SCN)(NCS) . [Cu(L')(SCN)] <sub>n</sub> سنتز کمپلکس	۴-۲-۳-۲
۴۱.....	[Zn <sub>۲</sub> (L') <sub>۲</sub> (N <sub>۳</sub> ) <sub>۲</sub> . ۲H <sub>۲</sub> O] <sub>n</sub> سنتز کمپلکس	۵-۲-۳-۲

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۴۲.....	شناسایی لیگاندهای HL', HL''	۱-۳
۵۲.....	شناسایی کمپلکسها	۲-۳
۶۰.....	مطالعات هدایت سنجی کمپلکسها	۳-۳
۶۱.....	بررسی طیفهای الکترونی در ناحیه مرئی و فرابنفش	۴-۳
۶۱.....	بررسی طیفهای الکترونی لیگاندهای HL', HL'' و آزید	۱-۴-۳
۶۵.....	بررسی طیفهای الکترونی کمپلکسها	۲-۴-۳
۷۴.....	بررسی ساختار بلوری کمپلکسها	۵-۳
۷۴.....	[Cu <sub>۲</sub> (L') <sub>۲</sub> (N <sub>۳</sub> ) <sub>۲</sub> . ۲H <sub>۲</sub> O] <sub>n</sub> ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس	۱-۵-۳
۸۸.....	[Cu(L')(N <sub>۳</sub> )] <sub>n</sub> ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس	۲-۵-۳
۹۸.....	[Cu(L')(NCS)] <sub>n</sub> ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس	۳-۵-۳
۱۰۹.....	[Cu(L')(N <sub>۳</sub> )] <sub>n</sub> ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس	۴-۵-۳
۱۲۰.....	Cu(HL')(SCN)(NCS) ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس	۶-۵-۳

۱۲۸.....	[Zn <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . ۲H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub> کپلکس و کریستالی
۱۴۰ .....	[Mn <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> . ۰/۶C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH .۱/۴ H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub> کپلکس و کریستالی
۱۵۲ .....	[Mn <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> . ۰/۶C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH .۱/۴ H <sub>2</sub> O] کپلکس
۱۵۷.....	[Cu <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . ۲H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub> کپلکس
۱۵۸.....	نتیجه گیری
۱۵۸.....	پیشنهادات
۱۵۹.....	مراجع

### فهرست جداول

۲۰.....	جدول ۱-۱ طول و زوایای برخی از کپلکس های مس-آزید eq-eq
۲۰.....	جدول ۲-۱ طول و زوایای برخی از کپلکس های مس-آزید eq-ax
۲۷.....	جدول ۳-۱ اطلاعات ساختاری و مقدار ثابت کوپلاژ برای سیستم های یک بعدی یکنواخت با پل آزید EO
۲۹.....	جدول ۴-۱ اطلاعات ساختاری و مغناطیسی برخی از سیستم های یک بعدی با پل آزید ۳ و ۱-μ
۳۶.....	جدول ۱-۲ مواد به کار رفته
۴۲.....	جدول ۱-۳ برخی مشخصات فیزیکی لیگاندها
۴۴.....	جدول ۲-۳ ارتعاشات حلقه پیریدین
۴۴.....	جدول ۳-۳ اعداد موجی (cm <sup>-1</sup> ) برخی شیوه های ارتعاشی لیگاندها HL <sup>1</sup> و HL <sup>2</sup>

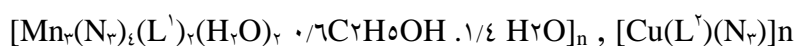
جدول ۳-۴ نتایج طیف H-NMR لیگاند  $HL^1$ ..... ۴۶

جدول ۳-۵ مقادیر مینیم انرژی پایداری و آنتالپی تشکیل بر حسب Kcal/mol در  $HL^1$ ..... ۴۷

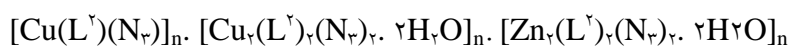
جدول ۳-۶ مقادیر مینیم انرژی پایداری و آنتالپی تشکیل بر حسب Kcal/mol در  $HL^2$ ..... ۵۰

جدول ۳-۷ برخی مشخصات فیزیکی کمپلکس ها..... ۵۲

جدول ۳-۸ اعداد موجی ( $cm^{-1}$ ) برخی شیوه‌های ارتعاشی..... ۵۵



جدول ۳-۹ اعداد موجی ( $cm^{-1}$ ) برخی شیوه‌های ارتعاشی کمپلکس ها..... ۵۶



جدول ۳-۱۰ اعداد موجی ( $cm^{-1}$ ) برخی شیوه‌های ارتعاشی کمپلکس ها..... ۵۹



جدول ۳-۱۱ هدایت مولی برای محلول مواد یونی در حلال DMF..... ۶۰

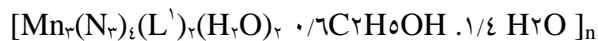
جدول ۳-۱۲ هدایت مولی کمپلکس ها..... ۶۱

جدول ۳-۱۳ مشخصات طیف الکترونی لیگاند  $HL^1$ ..... ۶۲

جدول ۳-۱۴ مشخصات طیف الکترونی لیگاند  $HL^2$ ..... ۶۱

جدول ۳-۱۵ مشخصات طیف الکترونی کمپلکس  $[Cu(L^1)(N_3)]_n$ ..... ۶۴

جدول ۳-۱۶ مشخصات طیف الکترونی کمپلکس..... ۶۸



جدول ۳-۱۷ مشخصات طیف الکترونی کمپلکس..... ۷۲



جدول ۳-۱۸ مشخصات طیف الکترونی کمپلکس  $[Zn_2(L^2)_2(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n$ ..... ۷۳

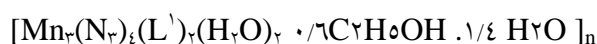
جدول ۳-۱۹ پیوندهای هیدروژنی [ $\Delta, \delta$ ] در کمپلکس  $[Cu_2(L^2)_2(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n$ ..... ۸۱



- جدول ۳-۲۰ نتایج وداده های بلورشناسی کمپلکس  $[Cu_2(L^1)_2(N_2)_2 \cdot 2H_2O]_n$  ..... ۸۴
- جدول ۳-۲۱ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی و مختصات هیدروژنی ( $\text{\AA}$ ) در کمپلکس  
 $[Cu_2(L^1)_2(N_2)_2 \cdot 2H_2O]_n$  ..... ۸۵
- جدول ۳-۲۲ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی اکی والان و مختصات اتمی در کمپلکس  
 $[Cu_2(L^1)_2(N_2)_2 \cdot 2H_2O]_n$  ..... ۵۸
- جدول ۳-۲۳ طول و زوایای پیوندی در کمپلکس  $[Cu_2(L^1)_2(N_2)_2 \cdot 2H_2O]_n$  ..... ۸۶
- جدول ۳-۲۴ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی اکی والان و مختصات اتمی ( $A^{22} \times 10^{23}$ )  
در کمپلکس  $[Cu_2(L^1)_2(N_2)_2 \cdot 2H_2O]_n$  ..... ۸۸
- جدول ۳-۲۵ پیوندهای هیدروژنی [ $\text{\AA}, ^\circ$ ] در کمپلکس  $[Cu(L^1)(N_2)]_n$  ..... ۹۱
- جدول ۳-۲۶ اطلاعات مربوط به پیوند هیدروژنی در کمپلکس  $[Cu(N_2)Pyz(H_2O)]_n$  ..... ۹۳
- جدول ۳-۲۷ نتایج وداده های بلورشناسی کمپلکس  $[Cu(L^1)(N_2)]_n$  ..... ۹۴
- جدول ۳-۲۸ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی ( $A^{22} \times 10^{23}$ ) در کمپلکس  
 $[Cu(L^1)(N_2)]_n$  ..... ۹۵
- جدول ۳-۲۹ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی ( $A^{22} \times 10^{23}$ ) و مختصات هیدروژنی ( $10^{24} \times$ )  
در کمپلکس  $[Cu(L^1)(N_2)]_n$  ..... ۹۵
- جدول ۳-۳۰ طول ( $\text{\AA}$ ) و زوایای پیوندها ( $^\circ$ ) در کمپلکس  $[Cu(L^1)(N_2)]_n$  ..... ۹۶
- جدول ۳-۳۱ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی اکی والان ( $A^{22} \times 10^{23}$ ) و مختصات اتمی  
( $10^{24} \times$ ) در کمپلکس  $[Cu(L^1)(N_2)]_n$  ..... ۹۸
- جدول ۳-۳۲ پیوندهای هیدروژنی [ $\text{\AA}, ^\circ$ ] در کمپلکس  $[Cu(L^1)(NCS)]_n$  ..... ۱۰۳
- جدول ۳-۳۳ نتایج وداده های بلورشناسی کمپلکس  $[Cu(L^1)(NCS)]_n$  ..... ۱۰۴

- ۳-۳۴ پارامترهای جابجایی آنیزوتروپی ( $A^{۲۲} \times ۱۰^{۸۳}$ ) در کمپلکس  $[Cu(L^{\vee})(NCS)]_n$  ..... ۱۰۵
- ۳-۳۵ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی ( $A^{۲۲} \times ۱۰^{۸۳}$ ) و مختصات هیدروژنی ( $x \times ۱۰^{۸۴}$ ) در کمپلکس  $[Cu(L^{\vee})(NCS)]_n$  ..... ۱۰۵
- ۳-۳۶ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی اکی والان ( $A^{۲۲} \times ۱۰^{۸۳}$ ) و مختصات اتمی ( $x \times ۱۰^{۸۴}$ ) در کمپلکس  $[Cu(L^{\vee})(NCS)]_n$  ..... ۱۰۶
- ۳-۳۷ طول ( $\text{\AA}$ ) و زوایای پیوندها ( $^{\circ}$ ) در کمپلکس  $[Cu(L^{\vee})(NCS)]_n$  ..... ۱۰۷
- ۳-۳۸ مقدار زاویه  $\alpha$  و  $T$  ..... ۱۱۲
- ۳-۳۹ مهمترین برهمکنشها در ساختارهای دو بعدی  $[Cu(L^{\vee})(N_3)]_n$  و  $[Cu(L^{\vee})(N_2)]_n$  ..... ۱۱۳
- ۳-۴۰ فاصله بین اتمهای مس در زنجیر و مابین نزدیکترین زنجیرها در کمپلکسهای  $[Cu(L^{\vee})(NCS)]_n$ ,  $[Cu(L^{\vee})(N_3)]_n$ ,  $[Cu(L^{\vee})(N_2)]_n$  ..... ۱۱۴
- ۳-۴۱ مهمترین برهمکنشهای موجود در ساختار سوپرامولکول  $[Cu(L^{\vee})(N_2)]_n$  ..... ۱۱۴
- ۳-۴۲ نتایج وداده های بلورشناسی کمپلکس  $[Cu(L^{\vee})(N_2)]_n$  ..... ۱۱۵
- ۳-۴۳ پارامترهای جابجایی آنیزوتروپی ( $A^{۲۲} \times ۱۰^{۸۳}$ ) در کمپلکس  $[Cu(L^{\vee})(N_2)]_n$  ..... ۱۱۶
- ۳-۴۴ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی ( $A^{۲۲} \times ۱۰^{۸۳}$ ) و مختصات هیدروژنی ( $x \times ۱۰^{۸۴}$ ) در کمپلکس  $[Cu(L^{\vee})(N_2)]_n$  ..... ۱۱۶
- ۳-۴۵ طول ( $\text{\AA}$ ) و زوایای پیوندها ( $^{\circ}$ ) در کمپلکس  $[Cu(L^{\vee})(N_2)]_n$  ..... ۱۱۶
- ۳-۴۶ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی اکی والان ( $A^{۲۲} \times ۱۰^{۸۳}$ ) و مختصات اتمی ( $x \times ۱۰^{۸۴}$ ) در کمپلکس  $[Cu(L^{\vee})(N_2)]_n$  ..... ۱۱۹
- ۳-۴۷ پیوندهای هیدروژنی  $[A^{\vee},']$  در کمپلکس  $Cu(HL^{\vee})(SCN)(NCS)$  ..... ۱۲۲

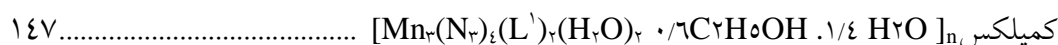
- جدول ۳-۴۸ نتایج و داده های بلورشناسی کمپلکس  $\text{Cu}(\text{HL}')(\text{SCN})(\text{NCS})$  ..... ۱۲۴
- جدول ۳-۴۹ پارامترهای جابجایی آنیزوتروپی ( $10^3 \times A^2$ ) در کمپلکس  $\text{Cu}(\text{HL}')(\text{SCN})(\text{NCS})$  ..... ۱۲۵
- ۳-۵۰ پارامترهای جابجایی آنیزوتروپی ( $10^3 \times A^2$ ) و مختصات هیدروژنی ( $10^4 \times$ ) در کمپلکس  $\text{Cu}(\text{HL}')(\text{SCN})(\text{NCS})$  ..... ۱۲۵
- جدول ۳-۵۱ طول ( $\text{\AA}$ ) و زوایای پیوندها ( $^\circ$ ) در کمپلکس  $\text{Cu}(\text{HL}')(\text{SCN})(\text{NCS})$  ..... ۱۲۶
- جدول ۳-۵۲ پارامترهای جابجایی آنیزوتروپی اکی والان ( $10^3 \times A^2$ ) و مختصات اتمی ( $10^4 \times$ ) در کمپلکس  $\text{Cu}(\text{HL}')(\text{SCN})(\text{NCS})$  ..... ۱۲۸
- جدول ۳-۵۳ پیوندهای هیدروژنی [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] در کمپلکس  $[\text{Zn}_2(\text{L}')_2(\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  ..... ۱۳۴
- جدول ۳-۵۴ نتایج و داده های بلورشناسی کمپلکس  $[\text{Zn}_2(\text{L}')_2(\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  ..... ۱۳۵
- جدول ۳-۵۵ پارامترهای جابجایی آنیزوتروپی ( $10^3 \times A^2$ ) در کمپلکس  $[\text{Zn}_2(\text{L}')_2(\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  ..... ۱۳۶
- جدول ۳-۵۶ پارامترهای جابجایی آنیزوتروپی ( $10^3 \times A^2$ ) و مختصات هیدروژنی ( $10^4 \times$ ) در کمپلکس  $[\text{Zn}_2(\text{L}')_2(\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  ..... ۱۳۶
- جدول ۳-۵۷ طول ( $\text{\AA}$ ) و زوایای پیوندها ( $^\circ$ ) در کمپلکس  $[\text{Zn}_2(\text{L}')_2(\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  ..... ۱۳۷
- جدول ۳-۵۸ پارامترهای جابجایی آنیزوتروپی اکی والان ( $10^3 \times A^2$ ) و مختصات اتمی در کمپلکس  $[\text{Zn}_2(\text{L}')_2(\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  ..... ۱۳۹
- جدول ۳-۵۹ نتایج و داده های بلورشناسی کمپلکس  $[\text{Mn}_2(\text{N}_2)_2(\text{L}')_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.16\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 0.14\text{H}_2\text{O}]_n$  ..... ۱۴۵
- جدول ۳-۶۰ پارامترهای جابجایی آنیزوتروپی ..... ۱۴۶



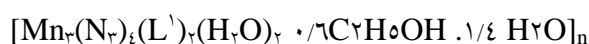
جدول ۳-۶۱ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی ( $10^3 \times A^2$ ) و مختصات هیدروژنی..... ۱۴۶



جدول ۳-۶۲ پارامترهای جابجایی ایزوتروپی اکی والان ( $10^3 \times A^2$ ) و مختصات اتمی در



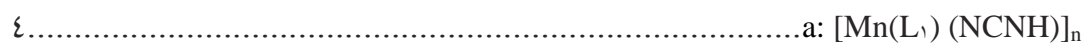
جدول ۳-۶۳ طول ( $\text{\AA}$ ) و زوایای پیوندها ( $^\circ$ ) در کمپلکس..... ۱۴۸



### فهرست شکل ها

شکل ۱-۱ اشکال مختلف کئوردیناسیون آزید..... ۳

شکل ۱-۲ برخی از کمپلکسهای مغناطیسی سنتز شده با شیف باز،  $[\text{Cu}_2\text{Gd}(\text{L}_2)_2(\text{NO}_3)_3]$  b:



شکل ۱-۳ اشکال های مختلف کئوردیناسیون یک آسیل هیدرازون..... ۵

شکل ۱-۴ کمپلکسهای سنتز شده با  $\epsilon$ -chloro-phenylsulfonylbenzohydrazide..... ۷

شکل ۱-۵ ساختار مولکولی لیگاندهای  $\text{SPH}_S$ ..... ۹

شکل ۱-۶ دو کمپلکس برای فعال کردن پیوند C-H  $\text{X}=\text{acetate}$ ,  $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ..... ۱۰

شکل ۱-۷ تشابه بین یک لیگاند سالن غیر متقارن و لیگاند هیدرازون..... ۱۱

شکل ۱-۸ لیگاند  $\text{DPKBH}$ ..... ۱۲

شکل ۱-۹ کمپلکس دو هسته ای با آزیدو آسیل هیدرازون..... ۱۳

شکل ۱-۱۰ کمپلکسهای سنتز شده با انواع شیوه های کئوردیناسیون یک آسیل هیدرازون.... ۱۴

شکل ۱-۱۱ ساختار کمپلکس  $[\text{Cu}(\eta\text{-[1-(2-dimethylaminoethyl)imino]ethyl)phenol}(\text{N}_3)]$ ..... ۱۵

- شکل ۱-۱۲ ساختار کمپلکس  $L1 = 1-(N\text{-salicylideneimine})-2-(N,N\text{-diethyl})\text{-aminoethane}$  و  
 ۱۵.....[Cu(L1)(N<sup>۳</sup>)]
- شکل ۱-۱۳ ساختار کمپلکس  $[Cu(pfbd)(N^3)]ClO_4$ ..... ۱۷
- شکل ۱-۱۴ ساختار کمپلکس  $[Cu(acac)(N^3)(dpyam)]^2$  ..... ۱۸
- شکل ۱-۱۵ شکل های متقارن و نامتقارن پل آزیدی EO ..... ۱۹
- شکل ۱-۱۶ ساختار کمپلکس  $[Cu(\mu\text{-}N^3\text{-}\kappa^{N1})(C_2N^3\text{-}\kappa^{N1})(dpyam)]_2$ ..... ۱۹
- شکل ۱-۱۷ شیوه های متقارن و نامتقارن از پل آزیدی EE..... ۲۲
- شکل ۱-۱۸ کمپلکسهای مس با آزید d-EE در موقعیت استوایی و یا محوری..... ۲۲
- شکل ۱-۱۹ شکل چین خوردگیها در پل آزید d-EE..... ۲۳
- شکل ۱-۲۰ کمپلکس های مس-آزید با یک پل EE..... ۲۴
- شکل ۱-۲۱ زاویه دو وجهی  $\Delta$  حول آزید EE..... ۲۴
- شکل ۱-۲۲ ساختار کمپلکس  $[Cu(acac)(bipy)]_2(\mu\text{-}1,3\text{-}N_2)^+$ ..... ۲۵
- شکل ۱-۲۳ پلیمر یک بعدی یکنواخت با پل آزید EE..... ۲۵
- شکل ۱-۲۴ ساختار کمپلکس  $[Mn(-pyOH)(N_2)_2]_n$  (pyOH-2-hydroxypyridine). ..... ۲۶
- شکل ۱-۲۵ ساختار کمپلکس  $[(CuL_2)(\mu\text{-}1,3\text{-}N_2)]_n$  ..... ۲۶
- شکل ۱-۲۶ پلیمر یکنواخت با پل آزید EO..... ۲۷
- شکل ۱-۲۷ سیستم های یک بعدی از مس با پل های EE و EO..... ۲۸
- شکل ۱-۲۸ سیستم یک بعدی از کمپلکس های منگنز با نسبت های مختلف از لیگاند EE:EO ..... ۲۸
- شکل ۱-۲۹ سیستم یک بعدی با پل آزید ۳ و ۱- $\mu$ ..... ۲۹

شکل ۱-۳۳. برخی از ساختارهای شبکه‌ای دوبعدی (بترتیب: پارکتی، آجری، مربعی و دو لایه‌ای)

۳۱.....

شکل ۱-۳۴ شبکه‌های دو بعدی، دو لایه: a، دیواره آجری: b و پارکتی: c..... ۳۱

شکل ۱-۳۵ برخی از شبکه‌های دوبعدی با آزید..... ۳۲

شکل ۳-۱ طیف FT-IR لیگاند  $HL^1$ ..... ۴۵

شکل ۳-۲ طیف FT-IR لیگاند  $HL^2$ ..... ۴۵

شکل ۳-۳ طیف  $^1H-NMR$  لیگاند  $HL^1$ ..... ۴۸

شکل ۳-۴ طیف  $^1H-NMR$  لیگاند  $HL^2$ ..... ۵۰

شکل ۳-۵ طیف FT-IR کمپلکس  $[Cu(L^1)(N_3)]_n$ ..... ۵۴

شکل ۳-۶ طیف FT-IR کمپلکس  $[Mn_3(N_3)_4(L^1)_2(H_2O)_2 \cdot 0.75C_2H_5OH \cdot 1/4 H_2O]_n$ ..... ۵۵

شکل ۳-۷ طیف FT-IR کمپلکس  $[Zn_2(L^1)_2(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n$ ..... ۵۷

شکل ۳-۸ طیف FT-IR کمپلکس  $[Cu(L^1)(N_3)]_n \cdot [Cu_2(L^1)_2(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n$ ..... ۵۷

شکل ۳-۹ طیف  $^1H-NMR$  کمپلکس  $[Zn_2(L^1)_2(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n$ ..... ۵۸

شکل ۳-۱۰ طیف FT-IR کمپلکس  $[Cu(L^1)(SCN)]_n$  و  $Cu(HL^1)(SCN)_2$ ..... ۶۰

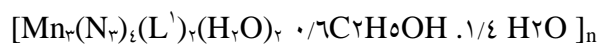
شکل ۳-۱۱ طیف الکترونی لیگاند  $HL^1$ ..... ۶۲

شکل ۳-۱۲ طیف الکترونی لیگاند  $HL^2$ ..... ۶۳

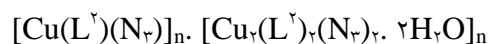
شکل ۳-۱۳ طیف الکترونی حالت جامد لیگاند آزید..... ۶۴

شکل ۳-۱۴ طیف الکترونی کمپلکس  $[Cu(L^1)(N_3)]_n$ ..... ۶۷

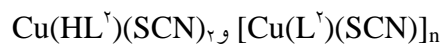
شکل ۳-۱۵ طیف الکترونی کمپلکس..... ۶۹



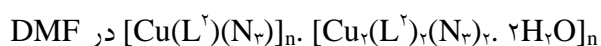
شکل ۳-۱۶ طیف الکترونی حالت جامد کمپلکس ..... ۷۰



شکل ۳-۱۷ طیف الکترونی حالت جامد کمپلکس ..... ۷۱



شکل ۳-۱۸ طیف الکترونی کمپلکس ..... ۷۲



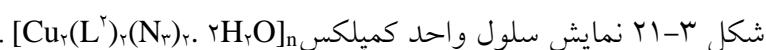
شکل ۳-۱۹ طیف الکترونی کمپلکس ..... ۷۲



شکل ۳-۲۰ طیف الکترونی کمپلکس ..... ۷۳

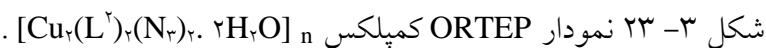


شکل ۳-۲۱ نمایش سلول واحد کمپلکس ..... ۷۴



شکل ۳-۲۲ نحوه ی قرار گرفتن مولکولهای آب در سلول واحد ..... ۷۵

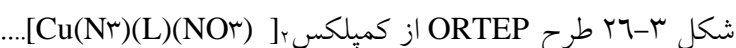
شکل ۳-۲۳ نمودار ORTEP کمپلکس ..... ۷۶



شکل ۳-۲۴ نمایش یک صفحه ی مسطح از پل های آزید ..... ۷۷

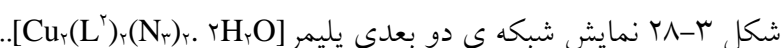
شکل ۳-۲۵ انطباق مرکز تقارن واحد دایمر بر مرکز تقارن سلول واحد ..... ۷۷

شکل ۳-۲۶ طرح ORTEP از کمپلکس ..... ۷۹

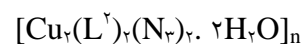


شکل ۳-۲۷ نحوه ی اتصال واحدهای دوهسته ای با چهار واحد دیگر ..... ۷۹

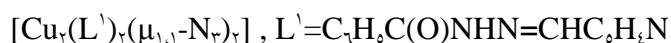
شکل ۳-۲۸ نمایش شبکه ی دو بعدی پلیمر ..... ۸۰



شکل ۳-۲۹ برخی از پیوندهای هیدروژنی بین مولکولهای آب و کمپلکس ..... ۸۱



شکل ۳-۳۰ طرح ORTEP کمپلکس ..... ۸۲



- شکل ۳-۳۱ ساختار کمپلکس..... ۸۲
- $[Cu_2(L^1)_2(\mu_{1,1}-N_3)_2]$ ,  $HL^1=C_6H_5C(O)NHN=C(CH_3)C_6H_5N$
- شکل ۳-۳۲ زنجیری از دیمرها در جهت محور a در کمپلکس..... ۸۳
- $[{(APBH)CuCl}_2]_n \cdot (EtOH)$
- شکل ۳-۳۳ نمایش سلول واحد کمپلکس..... ۸۹
- $[Cu(L^1)(N_3)]_n$
- شکل ۳-۳۴ زنجیر زیگزاگی از کمپلکس..... ۸۹
- $[Cu(L^1)(N_3)]_n$
- شکل ۳-۳۵ طرح ORTEP از کمپلکس..... ۹۰
- $[Cu(L^1)(N_3)]_n$
- شکل ۳-۳۶ برهمکنشهای  $\pi$ - $\pi$  stacking کمپلکس..... ۹۱
- $[Cu(L^1)(N_3)]_n$
- شکل ۳-۳۷ ساختار سه بعدی کمپلکس..... ۹۲
- $[Cu(L^1)(N_3)]_n$
- شکل ۳-۳۸ طرح ORTEP از کمپلکس..... ۹۳
- $[Cu(N_3)Pyz(H_2O)]_n$
- شکل ۳-۳۹ پیوندهای هیدروژنی موجود در ساختار کمپلکس..... ۹۳
- $[Cu(N_3)Pyz(H_2O)]_n$
- شکل ۳-۴۰ نمایش سلول واحد کمپلکس..... ۹۹
- $[Cu(L^1)(NCS)]_n$
- شکل ۳-۴۱ طرح ORTEP از واحد تکرار شونده در کمپلکس..... ۱۰۰
- $[Cu(L^1)(NCS)]_n$
- شکل ۳-۴۲ انحراف آزید و تیوسیانات از صفحه مولکول..... ۱۰۱
- شکل ۳-۴۳ a: کمپلکس  $[Cu(L^1)(N_3)]_n$  و b: کمپلکس  $[Cu(L^1)(NCS)]_n$ ..... ۱۰۲
- شکل ۳-۴۴ برهمکنشهای  $\pi$ - $\pi$  Stacking در کمپلکس..... ۱۰۲
- $[Cu(L^1)(NCS)]_n$
- شکل ۳-۴۵ زنجیر زیگزاگی از کمپلکس..... ۱۰۳
- $[Cu(L^1)(NCS)]_n$
- شکل ۳-۴۶ نمایش سلول واحد کمپلکس..... ۱۰۹
- $[Cu(L^1)(N_3)]_n$
- شکل ۳-۴۷ طرح ORTEP و قشر کئوردیناسیون یون مس..... ۱۱۰
- $[Cu(L^1)(N_3)]_n$
- شکل ۳-۴۸ ساختار مولکولی لیگاند Acetylpyridine benzoyl hydrazone و کمپلکس..... ۱۱۱
- $[{(APBH)CuCl}_2]_n \cdot (EtOH)$



- شکل ۳-۴۹ زاویه بوجود آمده بین سه واحد تکرار شونده در سه پلیمر  $[Cu(L^*)(NCS)]_n$ : a
- ۱۱۲..... $[Cu(L^*)(NCS)]_n$ : c و  $[Cu(L^*)(N_3)]_n$ : b
- شکل ۳-۵۰ ساختار کمپلکس  $[Cu(L^*)(NCS)]_n$  رشد یافته در دو بعد..... ۱۱۲
- شکل ۳-۵۱ ساختار کمپلکس  $[Cu(L^*)(N_3)]_n$  رشد یافته در دو بعد..... ۱۱۳
- شکل ۳-۵۲ ساختار کمپلکس  $[Cu(L^*)(N_3)]_n$  رشد یافته در دو بعد..... ۱۱۳
- شکل ۳-۵۳ سوپرا مولکول سه بعدی از  $[Cu(L^*)(N_3)]_n$ ..... ۱۱۴
- شکل ۳-۵۴ نمایش سلول واحد کمپلکس  $Cu(HL^*)(SCN)(NCS)$ ..... ۱۲۰
- شکل ۳-۵۵ طرح ORTEP و قشر کئوردیناسیون یون مس از کمپلکس..... ۱۲۱
- $Cu(HL^*)(SCN)(NCS)$
- شکل ۳-۵۷ نمایش حفره های بوجود آمده در کمپلکس..... ۱۲۳
- $Cu(HL^*)(SCN)(NCS)$
- شکل ۳-۵۸ شکل سه بعدی از کمپلکس  $Cu(HL^*)(SCN)(NCS)$ ..... ۱۲۳
- شکل ۳-۵۹ نمایش سلول واحد کمپلکس  $[Zn_2(L^*)_2(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n$ ..... ۱۲۹
- شکل ۳-۶۰ نحوه ی قرار گرفتن مولکولهای آب در سلول واحد..... ۱۲۹
- شکل ۳-۶۱ طرح ORTEP کمپلکس  $[Zn_2(L^*)_2(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n$ ..... ۱۳۱
- شکل ۳-۶۲ نمایش صفحه مسطح از پلهای  $[Zn_2(L^*)_2(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n$ ..... ۱۳۱
- شکل ۳-۶۳ انطباق مرکز تقارن واحد دایمر بر مرکز تقارن سلول واحد..... ۱۳۲
- $[Zn_2(L^*)_2(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n$
- شکل ۳-۶۴ نمایش شبکه ی دو بعدی از پلیمر  $[Zn_2(L^*)_2(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n$ ..... ۱۳۳
- شکل ۳-۶۵ برخی از پیوندهای هیدروژنی بین مولکولهای آب و کمپلکس..... ۱۳۳
- $[Zn_2(L^*)_2(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n$

- شکل ۳-۶۶ نمایش شبکه ی دو بعدی پلیمر  $[Zn_2(L^2)(N_3)_2 \cdot 2H_2O]_n$  ..... ۱۳۴
- شکل ۳-۶۷ شمای سلول واحد از کمپلکس ..... ۱۴۰  
 $[Mn_2(N_3)_2(L^1)_2(H_2O)_2 \cdot 0.6C_2H_5OH \cdot 1/4 H_2O]_n$
- شکل ۳-۶۸ طرح ORTEP از کمپلکس ..... ۱۴۲  
 $[Mn_2(N_3)_2(L^1)_2(H_2O)_2 \cdot 0.6C_2H_5OH \cdot 1/4 H_2O]_n$
- شکل ۳-۶۹ شکل پلیمر دو بعدی ..... ۱۴۳  
 $[Mn_2(N_3)_2(L^1)_2(H_2O)_2 \cdot 0.6C_2H_5OH \cdot 1/4 H_2O]_n$
- شکل ۳-۷۰ پیوند هیدروژنی بین دو گونه با پلیمر دو بعدی که منجر به سوپرامولکول سه بعدی ..... ۱۴۴
- شکل ۳-۷۱ نمودار  $\chi_m T$  بر حسب T برای کمپلکس ..... ۱۵۳  
 $[Mn_2(N_3)_2(L^1)_2(H_2O)_2 \cdot 0.6C_2H_5OH \cdot 1/4 H_2O]_n$
- شکل ۳-۷۲ طرحی از کوپلاژ AF/AF/F در کمپلکس ..... ۱۵۴  
 $[Mn_2(N_3)_2(L^1)_2(H_2O)_2 \cdot 0.6C_2H_5OH \cdot 1/4 H_2O]_n$
- شکل ۳-۷۳ منحنی M بر حسب H در دو دمای ۲۵ و ۵ درجه کلونین از کمپلکس ..... ۱۵۵  
 $[Mn_2(N_3)_2(L^1)_2(H_2O)_2 \cdot 0.6C_2H_5OH \cdot 1/4 H_2O]_n$
- ۳-۷۰ مجموعه ای از خواص مغناطیسی با مقدار  $J_F/J_{AF}$  در محدوده ۰-۱،۵ با مقدار  $J_F=2 \text{ Cm}^{-1}$  ..... ۱۵۶
- برای چند سیستم یک بعدی با کوپلاژهای AF/AF/F ..... ۱۵۶
- فهرست شما**
- شمای ۳-۱ تهیه لیگاندهای  $HL^1$  و  $HL^2$  ..... ۴۲
- شمای ۳-۲ علامت گذاری پروتون های لیگاند  $L^1$  بدون در نظر گرفتن شکل ایزومری خاص ..... ۴۶
- شمای ۳-۳ تبدیل درون مولکولی ایزومرهای Z, E در لیگاند  $HL^1$  ..... ۴۷

---

شماره ۳-۴-دانشیه بار روی اتم های دهنده در لیگاند<sup>۱</sup>HL.....۴۸

## ضمائم

- طیف FT-IR پیریدین ۲- کربالدهید.....۱۶۶
- طیف FT-IR ۴- پیریدین کربوکسیلیک اسید هیدرازید.....۱۶۶
- طیف FT-IR ۲- پیریدین متیل کتون.....۱۶۷
- طیف <sup>۱</sup>H-NMR ایزونیکوتینو هیدرازید ( Isonicotinohydrazide ) در CDCl<sub>۳</sub>.....۱۶۷
- طیف <sup>۱</sup>H-NMR ۲- پیریدین متیل کتون در CDCl<sub>۳</sub>.....۱۶۸
- طیف <sup>۱</sup>H-NMR ۲- پیریدین کربالدهید در CDCl<sub>۳</sub>.....۱۶۸

دهه‌ی پیش شاهد موفقیت بزرگی در زمینه مواد مغناطیس مولکولی<sup>۱</sup> بوده‌ایم. مگنت‌های آلی خالص و ترکیبات دوپایای spin crossover کشف شدند. با کشف و توسعه مغناطیس‌های تک مولکولی<sup>۲</sup> (SMMs) و مغناطیس‌های تک‌زنجیری<sup>۳</sup> (SCMs) مواد مغناطیس قدیمی جای خود را به سیستم‌های اسپین-پویا<sup>۴</sup> داده‌اند. در راستای این پیشرفت‌ها و توسعه‌ها، سنتز مواد مغناطیسی با خواصی همچون رسانایی، نوری و تخلخل توجه زیادی را به خود جلب کرده است. طراحی چنین مگنت‌های مولکولی جدید، به توصیف دواصل اساسی وابسته است: موج حامل اسپین و پل‌ها. در مورد پل‌ها، لیگاندهای کوتاه از یک تا سه اتمی همچون  $O^{2-}$ ،  $OH^-$ ،  $CN^-$ ،  $N_3^-$ ،  $HCOO^-$  و  $C_4O_4^{2-}$  و ... نقش مهمی را در تبادل مغناطیسی میان مراکز مغناطیسی ایفا می‌کنند. پل‌های سه اتمی مثل آزید ( $N_3^-$ )، فرمات ( $HCOO^-$ )، تیوسیانات ( $SCN^-$ ) و هیدروژن سیانامید ( $NCNH$ ) برای ساخت مگنت‌های مولکولی بسیار مناسب بنظر می‌رسند [۱].

## ۱- لیگاندهای پل‌ساز

بطور کلی پل‌های کوچک و یا بلند مزدوج برای انتقال کوپلاژهای مغناطیسی مناسب هستند بنابراین اکسیدهای فلزی با اتم اکسیژن بعنوان یک پل تک اتمی و مگنت‌های مولکولی با پل‌های سیانیدی بعنوان بعضی مگنت‌های مولکولی در دمای اتاق، دو تا از وسیع‌ترین مگنت‌های مورد استفاده می‌باشند. اگرچه این پل‌ها برای کوپلاژ مغناطیسی مناسب هستند اما فاقد تنوع در شکل پل‌شوندگی هستند.

- 
- ۱-Molecule-based magnets
  - ۲-Single molecule magnets
  - ۳-Single chain magnet
  - ۴-Spin-dynamic