

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه و تئوری -۱
۱	لیگاندهای شبه هالوژن -۱-۱
۲	عوامل مؤثر بر نحوه اتصال -۱-۱-۱
۳	ماهیت حلال -۱-۱-۱-۱
۴	مؤلفه فضایی -۲-۱-۱-۱
۵	کمپلکسهای تیوسیانات -۲-۱-۱
۷	کمپلکسهای سیانات -۳-۱-۱
۸	کمپلکسهای آزیدی -۴-۱-۱
۹	کمپلکسهای نیترو -۵-۱-۱
۱۰	کرموتروپیسم -۲-۱
۱۰	سولواتوکرومیسم -۱-۲-۱
۱۲	مؤلفه‌های تجربی مقیاس حلال -۲-۲-۱
۱۳	مقیاسهای عدد دهندگی و عدد پذیرندگی حلال -۱-۲-۲-۱
۱۴	مقیاس $E_T(30)$ -۲-۲-۲-۱
۱۴	مقیاس Z -۳-۲-۲-۱
۱۵	مقیاسهای قطبیت چند مؤلفه‌ای -۳-۲-۱
۱۵	رگرسیون خطی چندگانه -۱-۳-۲-۱
۱۶	سولواتوکرومیسم کمپلکسهای لیگاند مرکب مس(II) -۴-۲-۱
۱۹	سولواتوکرومیسم کمپلکسهای مس(II) با لیگاندهای شبه هالوژن -۵-۲-۱
۲۴	سولواتوکرومیسم در کمپلکسهای دو هسته‌ای مس (II) با لیگاند در پل -۶-۲-۱
۲۷	اهداف تحقیق -۳-۱
۲۸	فصل دوم: تجربی -۲
۲۸	دستگاهها و مواد مصرفی -۱-۲
۲۸	دستگاهها -۱-۱-۲
۲۸	دستگاه IR -۱-۱-۱-۲
۲۸	دستگاه هدایت سنج -۲-۱-۱-۲
۲۹	دستگاه تجزیه عنصری -۳-۱-۱-۲
۲۹	دستگاه UV-Vis -۴-۱-۱-۲
۲۹	دستگاه پراش اشعه X -۵-۱-۱-۲

۳۰	مواد شیمیایی	-۲-۱-۲
۳۲	سنتز ترکیبات	-۲-۲
۳۲	روش تهیه لیگاند آمینی ۱ و ۲	-۱-۲-۲
۳۲	روش تهیه آمین ۱	-۱-۱-۲-۲
۳۳	روش تهیه آمین ۲	-۲-۱-۲-۲
۳۳	روش تهیه کمپلکسهای ۱ تا ۱۲	-۲-۲-۲
۳۴	سنتز کمپلکس $[L^1Cu(\mu-N_3)_2CuL^1](ClO_4)_2$ (۱)	-۱-۲-۲-۲
۳۴	سنتز کمپلکس $[L^2(N_3)Cu(\mu-N_3)Cu(N_3)L^2]ClO_4$ (۲)	-۲-۲-۲-۲
۳۵	سنتز کمپلکس $[CuL^1_2(NCS)]ClO_4$ (۳)	-۳-۲-۲-۲
۳۵	سنتز کمپلکس $[CuL^1_2(NCO)]ClO_4$ (۴)	-۴-۲-۲-۲
۳۶	سنتز کمپلکس $[L^1(N_3)Cu(\mu-N_3)_2CuL^1(N_3)]$ (۵)	-۵-۲-۲-۲
۳۶	سنتز کمپلکس $[L^2(N_3)Cu(\mu-N_3)_2CuL^2(N_3)]$ (۶)	-۶-۲-۲-۲
۳۷	سنتز کمپلکس $[L^1(SCN)Cu(\mu-NCS)_2CuL^1(NCS)]$ (۷)	-۷-۲-۲-۲
۳۷	سنتز کمپلکس $[L^2(SCN)Cu(\mu-NCS)_2CuL^2(NCS)]$ (۸)	-۸-۲-۲-۲
۳۷	سنتز کمپلکس $[L^1(OCN)Cu(\mu-NCO)_2CuL^1(NCO)]$ (۹)	-۹-۲-۲-۲
۳۸	سنتز کمپلکس $[L^2(OCN)Cu(\mu_{1,1}-NCO)_2CuL^2(NCO)]$ (۱۰)	-۱۰-۲-۲-۲
۳۸	سنتز کمپلکس $[L^1Cu(NO_2)_2]$ (۱۱)	-۱۱-۲-۲-۲
۳۹	سنتز کمپلکس $[L^2Cu(NO_2)_2]$ (۱۲)	-۱۲-۲-۲-۲
۳۹	روش کلی جهت بررسی پدیده سولواتوکرومیسم کمپلکسها	-۳-۲
۴۰	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری	-۳
۴۰	سنتز و شناسایی ترکیبات	-۱-۳
۴۰	سنتز لیگاندها و کمپلکسها	-۱-۱-۳
۴۴	شناسایی ترکیبات	-۲-۱-۳
۵۹	بررسی سولواتوکرومیسم کمپلکسها	-۲-۳
۶۶	نتایج رگرسیون خطی چندگانه	-۱-۲-۳
۷۶	توجیه سولواتوکرومیسم مشاهده شده	-۲-۲-۳
۸۱	مقایسه سولواتوکرومیسم مشاهده شده در کمپلکسها نسبت به یکدیگر	-۳-۲-۳
۸۳	پیشنهادات برای کارهای آتی	-۳-۳
۸۵	منابع و مراجع	
۸۷	پیوست ۱: طیف IR مربوط به لیگاندها و کمپلکسها	
۱۰۱	پیوست ۲: AN و DN حالها	
۱۰۲	پیوست ۳: داده‌های بلورشناسی اشعه X	

فهرست شکلها

صفحه	عنوان
۴	۱-۱- ایزومری شدن از طریق دو حلال پروتیک و اپروتیک
۴	۲-۱- وضعیت فضایی لیگاندهای دو سر دندان
۷	۳-۱- اتصال لیگاند تیوسیانات
۷	۴-۱- انواع کئوردیناسیون لیگاند سیانات به فلز
۸	۵-۱- اتصال آزید به فلز
۹	۶-۱- انواع شیوه کئوردیناسیون لیگاند نیترو در کمپلکسهای دو هسته‌ای و تک هسته‌ای
۱۴	۷-۱- ساختار پایه و برانگیخته رنگینه متوکسی بتائین
۱۴	۸-۱- ساختار پایه و برانگیخته رنگینه متوکسی کربونیل پیریدینیوم یدید
۱۸	۹-۱- سولواتوکرومیسم گونه‌های مسطح مربع $[\text{Cu}(\text{dike})(\text{diam})]^+$
۱۹	۱۰-۱- طرحهای اوربیتالی به همراه انتقالات d-d سولواتوکرومیک کمپلکسهای لیگاند مرکب $[\text{Cu}(\text{dike})(\text{diam})]^+$
۲۰	۱۱-۱- کمپلکس ۵- کئوردینه $[\text{Cu}(\text{diam})(\text{dike})\text{X}]$
۲۱	۱۲-۱- مقایسه مقادیر v_{max} کمپلکس $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})\text{X}]$
۲۳	۱۳-۱- مکانیزم پیشنهادی برای واکنش $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})\text{X}] \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmen})]^+ + \text{X}^-$
۲۴	۱۴-۱- لیگاندهای به کار رفته در تهیه کمپلکسهایی با فرمول کلی $[\text{CuL}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)_2]$
۲۵	۱۵-۱- لیگاند به کار رفته در تهیه کمپلکسهایی با فرمول کلی $[\text{Cu}_2(\text{TAE})(\text{L}_2)] \text{X}_2$
۲۶	۱۶-۱- لیگاندهای آمینی به کار رفته در تهیه کمپلکسهایی با فرمول کلی $[\text{MLX}_2]_2$ و $[\text{MLX}]_2(\text{ClO}_4)_2$
۲۷	۱۷-۱- انواع شیوه‌های اتصال یون آزید
۲۸	۱۸-۱- کمپلکس دو هسته‌ای با پل هیدروکسید
۳۲	۱-۲- لیگاندهای آمینی مورد استفاده در این پروژه
۴۱	۱-۳- معادله کلی واکنش تشکیل آمینی ۱ و ۲
۴۲	۲-۳- معادله کلی واکنش تشکیل کمپلکسهای ۱ و ۲
۴۳	۳-۳- معادله کلی واکنش تشکیل کمپلکسهای ۳ و ۴
۴۴	۴-۳- معادله کلی واکنش تشکیل کمپلکسهای ۵ تا ۱۲
۴۶	۵-۳- طیف IR کمپلکسهای الف (۱ و ب)
۴۸	۶-۳- طیف IR لیگاند شبه هالید در کمپلکسها بصورت الف (پل ب) انتهای ج (پل و انتهای
۵۰	۷-۳- شمای ORTEP کمپلکس تک هسته‌ای (۳) $[\text{CuL}^1_2\text{NCS}]\text{ClO}_4$
۵۱	۸-۳- شمای ORTEP کمپلکس تک هسته‌ای (۴) $[\text{CuL}^1_2\text{NCO}]\text{ClO}_4$
۵۳	۹-۳- شمای ORTEP کمپلکس دو هسته‌ای (۱۰) $[\text{L}^2(\text{OCN})\text{Cu}(\mu_{\text{N,N}}\text{-NCO})_2\text{CuL}^2(\text{NCO})]$

۵۶	شمای ORTEP کمپلکس تک هسته‌ای (۱۲) $[\text{CuL}^2\text{NO}_2]$	-۱۰-۳
۶۰	طیف جذبی کمپلکس ۱	-۱۱-۳
۶۰	طیف جذبی کمپلکس ۲	-۱۲-۳
۶۱	طیف جذبی کمپلکس ۳	-۱۳-۳
۶۱	طیف جذبی کمپلکس ۴	-۱۴-۳
۶۱	طیف جذبی کمپلکس ۵	-۱۵-۳
۶۲	طیف جذبی کمپلکس ۶	-۱۶-۳
۶۲	طیف جذبی کمپلکس ۷	-۱۷-۳
۶۲	طیف جذبی کمپلکس ۸	-۱۸-۳
۶۳	طیف جذبی کمپلکس ۹	-۱۹-۳
۶۳	طیف جذبی کمپلکس ۱۰	-۲۰-۳
۶۳	طیف جذبی کمپلکس ۱۱	-۲۱-۳
۶۴	طیف جذبی کمپلکس ۱۲	-۲۲-۳
۶۵	نمایش مقادیر λ_{max} کمپلکسهای ۱ تا ۱۲ در حلالهای مختلف	-۲۳-۳
۷۱	ارتباط بین مقادیر v_{max} محاسبه و مشاهده شده برای کمپلکس ۱	-۲۴-۳
۷۲	ارتباط بین مقادیر v_{max} محاسبه و مشاهده شده برای کمپلکس ۲	-۲۵-۳
۷۲	ارتباط بین مقادیر v_{max} محاسبه و مشاهده شده برای کمپلکس ۳	-۲۶-۳
۷۳	ارتباط بین مقادیر v_{max} محاسبه و مشاهده شده برای کمپلکس ۴	-۲۷-۳
۷۳	ارتباط بین مقادیر v_{max} محاسبه و مشاهده شده برای کمپلکس ۵	-۲۸-۳
۷۴	ارتباط بین مقادیر v_{max} محاسبه و مشاهده شده برای کمپلکس ۶	-۲۹-۳
۷۴	ارتباط بین مقادیر v_{max} محاسبه و مشاهده شده برای کمپلکس ۷	-۳۰-۳
۷۵	ارتباط بین مقادیر v_{max} محاسبه و مشاهده شده برای کمپلکس ۸	-۳۱-۳
۷۵	ارتباط بین مقادیر v_{max} محاسبه و مشاهده شده برای کمپلکس ۹	-۳۲-۳
۷۶	ارتباط بین مقادیر v_{max} محاسبه و مشاهده شده برای کمپلکس ۱۰	-۳۳-۳
۷۸	شیوه حلال پوشی کیلیت کمپلکسهای الف) ۱ و ۲ (ب) ۳ و ۴ ($\text{X}=\text{SCN}^-$, OCN^-) (ج) ۵ تا ۱۰	-۳۴-۳
۷۹	طرحهای اوربیتالی و انتقالات d-d بر اثر حلال پوشی در کمپلکسهای الف) ۱، ۲ (ب) ۳ تا ۱۰	-۳۵-۳
۸۲	سولواتو کرومیسم کمپلکسهای هرم مربع	-۳۶-۳

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۳۰	۱-۲- داده‌های بلورشناسی مربوط به کمپلکس ۳، ۴ و ۱۰
۳۱	۲-۲- مواد شیمیایی استفاده شده و نام شرکت سازنده آنها
۴۸	۱-۳- هدایت مولی کمپلکسهای ۱ و ۲
۴۹	۲-۳- هدایت مولی کمپلکسهای ۳ و ۴
۴۹	۳-۳- هدایت مولی کمپلکسهای ۵ تا ۱۲
۵۱	۴-۳- طول برخی از پیوندها و اندازه برخی از زوایا بصورت انتخابی در کمپلکس ۳ و ۴
۵۵	۵-۳- طول برخی از پیوندها و اندازه برخی از زوایا بصورت انتخابی در کمپلکس ۱۰
۵۸	۶-۳- نتایج تجزیه عنصری و رنگ کمپلکسها
۵۹	۷-۳- مقادیر λ_{max} و ϵ_{max} کمپلکسهای ۱ تا ۱۲ در حلالهای مختلف
۶۷	۸-۳- مقادیر مؤلفه حلالها
۶۹	۹-۳- معادلات ناشی از رابطه خطی مقادیر v_{max} کمپلکسها با مؤلفه‌های قطبیت حلال
۷۰	۱۰-۳- درصد مشارکت (P) و اثر میانگین (ME) هر یک از مؤلفه‌های قطبیت حلال در کمپلکسها

اصطلاحات تخصصی به کار رفته در این پایان نامه:

AN	عدد پذیرندگی حلال (Acceptor Number of Solvent)
CT	انتقال بار (Charge Transfer)
DN	عدد دهنندگی حلال (Donor Number of Solvent)
HBA	پذیرنده پیوند هیدروژنی (Hydrogen-Bond Acceptor)
HBD	دهنده پیوند هیدروژنی (Hydrogen-Bond Donor)
IR	مادون قرمز (Infrared)
LMCT	انتقال بار لیگاند به فلز (Ligand to Metal Charge Transfer)
MLCT	انتقال بار فلز به لیگاند (Metal to Ligand Charge Transfer)
UV	ماوراء بنفش (Ultra-Violet)
Vis	مرئی (Visible)
MLR	رگرسیون خطی چندگانه (Multiple Linear Regression)

اصطلاحات مربوط به حلالها:

ACN	Acetonitrile
AC	Acetone
BN	Benzonitrile
DCM	Dichloromethane
DMF	N,N-Dimethylformamide
DMSO	Dimethylsulfoxide
HMPA	Hexamethylphosphoramide
PN	propionitrile
Py	Pyridine
THF	Tetrahydrofuran
NM	Nitromethane
NB	Nitrobenzene

فصل اول

مقدمه و تئوری

(۱) لیگاندهای شبه هالوژن^۱

لیگاندهای شبه هالوژن و یا لیگاندهای دوسر دندانه^۲، لیگاندهایی هستند که در آنها دو اتم کئوردیناسیون دهنده وجود دارد که در شرایط معین، تنها یکی از آن اتمها بتواند نقش کئوردیناسیون دهنده ایفا کند. دلیل نامگذاری آنها به شبه هالید این است که در خواص شیمیایی به یونهای هالید شباهت دارند. لیگاندهای N_3^- ، SCN^- ، OCN^- و NO_2^- از مهمترین لیگاندهای شبه هالید می باشد [۲].

¹ Pseudohalides

² Ambidentate ligand

لیگاندهای دوسر دندانہ می‌توانند موجب تشکیل ایزومرهای اتصال^۱ گردند که نحوه نامگذاری این ترکیبات به شرح زیر است:

کمپلکس سیانو, $M-CN$

کمپلکس ایزوسیانو, $M-NC$

کمپلکس سیاناتو, $M-OCN$

کمپلکس ایزوسیاناتو, $M-NCO$

کمپلکس تیوسیاناتو, $M-SCN$

کمپلکس ایزوتیوسیاناتو, $M-NCS$

کمپلکس سلنوسیاناتو, $M-SeCN$

کمپلکس ایزوسلنوسیاناتو, $M-NCSe$

کمپلکس فولمیناتو $M-ONC$

کمپلکس ایزو فولمیناتو, $M-CNO$

(۱ + ۴) عوامل مؤثر بر نحوه اتصال

همانطور که در ابتدای بحث آمده است، لیگاندهای دوسر دندانہ لیگاندهای تک دندانہ‌ای هستند که دارای دو اتم کئوردیناسیون دهنده می‌باشند، اما در شرایط معین مانند گرما، محیط اسیدی، ماهیت دیگر لیگاندهای موجود در کمپلکس (برای نمونه لیگاندهای حجیم یا π -اسید)، عدد اکسایش فلز مرکزی، ماهیت حلال سنتزی و مؤلفه فضایی، تنها می‌توانند یکی از آنها را در برقراری پیوند با اتم مرکزی به کار گیرند. در ادامه، چگونگی تأثیر حلال سنتزی و مؤلفه فضایی در نحوه اتصال این دسته از لیگاندها بررسی خواهد شد.

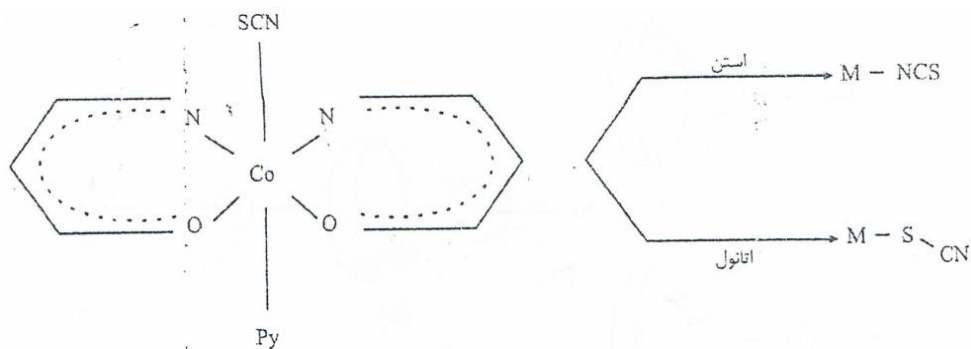
(۱) ماهیت حلال سنتزی

(۲) مؤلفه فضایی

¹ Linkage isomer

(۱-۱-۱) ماهیت حلال

طبق بررسیهای انجام شده، خصلت دو سر دندانۀ لیگاندهای تیوسیانات (SCN^-) و سلنوسیانات (SeCN^-) در بیشتر موارد به ماهیت حلال وابسته است، اما در مورد سیانات (OCN^-) چنین وابستگی وجود ندارد [۴، ۱۸، ۲۵ و ۲۹]. فرآیند ایزومری شدن ممکن است تحت تأثیر برهمکنشهای معین میان حلال و اتمهای دهنده لیگاندهای دو سر دندانۀ قرار بگیرد. دو ویژگی مهم حلال، نظیر ثابت دی الکتریک و توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی، می‌توانند علت چنین برهمکنشهایی باشند. شکل (۱-۱) نمونه‌ای از تأثیر حلال پروتیک را در نحوه اتصال لیگاندهای شبه هالوژن نشان می‌دهد. این اختلاف، ناشی از توانایی حلال پروتیک در تشکیل پیوند هیدروژنی با اتم دهنده نیتروژن در لیگاند تیوسیانات می‌باشد. بنابراین یون فلز مرکزی، تنها از طریق اتم دهنده گوگرد، امکان تشکیل پیوند را خواهد داشت. حلالهایی با ثابت دی الکتریک بالا (حلال قطبی)، می‌توانند یون فلز مرکزی را به یک گونه سخت تبدیل کرده و بنابراین برهمکنش آن را با یک اتم دهنده سخت مطلوب نمایند. برعکس، در یک حلال با ثابت دی الکتریک پایین (حلال غیرقطبی)، فلز مرکزی نرمترین رفتار را از خود نشان می‌دهد و تمایل به تشکیل پیوند با اتم دهنده نرم را خواهد داشت. برتری شیوه پیوند Co-S در حلال آب ($\epsilon=85$) و برتری پیوند Co-N در حلال دی اکسان برای کمپلکس $[\text{Co}(\text{acac})\text{N}_3(\text{amide})]$ که آمید نقش لیگاند دودندانۀ ای را ایفا می‌کند، شاهدی بر این موضوع می‌باشد. ممکن است به طور همزمان یک یا چند عامل از عوامل فوق دخالت کرده و توازن ظریفی بین آنها برقرار باشد، اما پژوهشها نشان دهنده این مطلب است که درک و فهم اثر حلال در برخی موارد دشوار است و توجیه آن امکان پذیر نیست [۳، ۴].



شکل ۱-۱: ایزومری شدن از طریق تأثیر دو حلال پروتیک (اتانول) و اپروتیک (استن) (برگرفته از کتاب شیمی معدنی (۲)، تألیف حسین آقابزرگ)

(۲-۱-۱-۱) مؤلفه فضایی

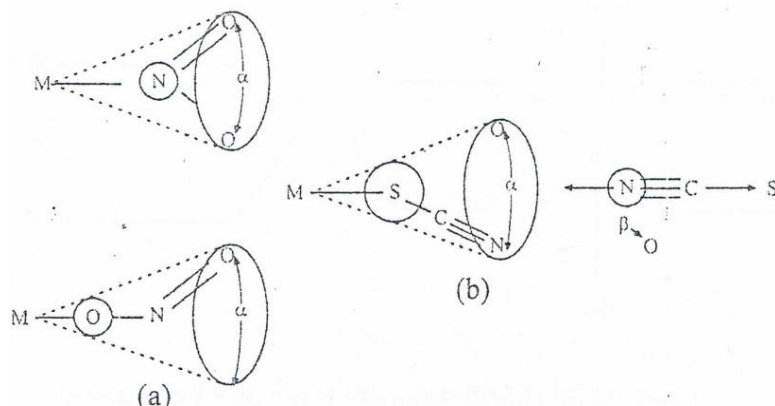
این عامل در توجیه ایزومری اتصال بسیاری از کمپلکسهای دارای لیگاندهای دوسردندانه از جمله:

SCN^- , $SeCN^-$, NO_2^- کاربرد دارد. ساختار و وضعیت فضایی یک لیگاند دوسردندانه در دو موقعیت

متمایز آن متفاوت است. برای نمونه در شکل (۲-۱)، آنیون نیتريت در وضعیت NO_2^- حجم بیشتری اشغال

می کند تا در وضعیت ONO^- و یا آنیون تیوسیانات در وضعیت SCN^- نسبت به وضعیت NCS^- فضای

بیشتری را اشغال می کند [۳، ۴].



شکل ۲-۱: وضعیت فضایی لیگاندهای دو سردندانه ای (a) NO_2^- و (b) NCS^- (زاویه α از زاویه β و شعاع واندروالسی S از شعاع واندروالسی N بزرگتر

است. (برگرفته از کتاب شیمی معدنی (۲)، تألیف حسین آقابزرگ)

در ادامه به برخی از کمپلکسهای شبه هالید اشاره و توضیحاتی در مورد نحوه اتصال هر یک از آنها خواهد شد.

(۲-۱-۱) کمپلکسهای تیوسیانات (SCN^-)

گروه SCN^- ممکن است از طریق نیتروژن یا سولفور یا هر دو ($\text{M-NCS-M}'$) به فلز کئوردینه شود. به طور کلی، فلزات طبقه A (فلزات واسطه سری اول مانند: $\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) پیوندهای M-N را تشکیل می‌دهند. در حالیکه، فلزات طبقه B (فلزات واسطه سری دوم و سوم، مانند: Rh, Pd, Ag) پیوندهای M-S ($\text{Cd, Ir, Pt, Au, Hg}$)، پیوندهای M-S تشکیل می‌دهند. اگرچه، عوامل دیگر مانند حالت اکسایش فلز، ماهیت لیگاندهای دیگر موجود در کمپلکس، عامل فضایی و همچنین تأثیر شیوه کئوردیناسیونی بر نحوه اتصال لیگاند تیوسیانات تأثیر می‌گذارند، اما چندین معیار تجربی برای تعیین نوع پیوند گروه NCS^- در کمپلکسهای فلزی مورد توجه قرار می‌گیرد که به طور خلاصه در زیر آورده شده است.

(۱) فرکانسهای کششی CN، به طور کلی در کمپلکسهای N- کئوردینه پایین‌تر از 2050 cm^{-1} و در کمپلکسهای S کئوردینه در حدود 2100 cm^{-1} و در کمپلکسهای پل شده ($\text{M-NCS-M}'$) بیشتر از 2100 cm^{-1} ظاهر می‌شود، اما این قانون با احتیاط به کار می‌رود زیرا فرکانس CN تحت تأثیر عوامل دیگری نیز است.

(۲) طبق تحقیقات انجام شده، فرکانس CS در کمپلکسهای N کئوردینه در ناحیه $780-860 \text{ cm}^{-1}$ و برای S کئوردینه در ناحیه $690-720 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شوند و اغلب به دلیل حضور نوارهای دیگر در همین مناطق، پوشیده می‌شوند.

(۳) در طیف مادون قرمز^۱ کمپلکس N کئوردینه، بنابر پیشنهاد محققین یک نوار تیز مربوط به پیوند سیگما SCN^- در ناحیه اطراف 480 cm^{-1} دیده می‌شود، در حالیکه در طیف IR کمپلکس S کئوردینه، چندین نوار با شدت پایین در ناحیه اطراف 420 cm^{-1} دیده می‌شود. به هر صورت این نوارها ضعیف بوده و معمولاً^۲ توسط نوارهای دیگر پوشانده می‌شوند.

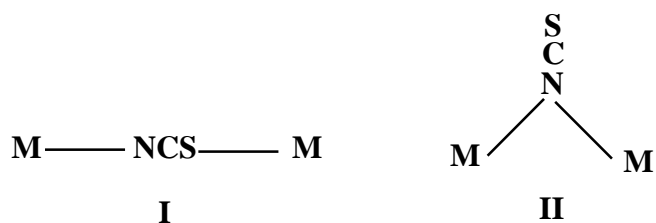
(۴) محققان پیشنهاد کردند که $\nu(M-N)$ در ناحیه IR دور، در انرژی بالاتری از $\nu(M-S)$ است، اما این فرکانسها به ساختار کلی کمپلکس و ماهیت فلز مرکزی حساس هستند، بنابراین باید در به کارگرفتن این پیشنهاد، توجه زیادی نمود. واضح است که با در نظر گرفتن این چهار معیار می‌توان ساختاری قابل اطمینان را تشخیص داد. همچنین، گروه تیوسیانات می‌تواند به صورت پل بین دو اتم فلزی قرار بگیرد.

به طور کلی، فرکانس گروه NCS^- در حالت آزاد در ناحیه حدود 2088 cm^{-1} ظاهر می‌شود و فرکانس کششی CN در گروه پل، در انرژی بالاتر از CN انتهایی قرار می‌گیرد. برای مثال، در کمپلکس پلیمری $[Cu(dach)(NCS)NCS]$ (۱=dach) (آزا سیکلوهپتان) فرکانس ارتعاشی و پل، از نوع انتها به انتها^۲ ($-NCS-$) و ابتدا- انتها^۳ ($>NCS$) به ترتیب در ناحیه 2140 cm^{-1} و 2088 cm^{-1} ظاهر می‌شوند [۱۹، ۲]. این وضعیت در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.

¹ Infra red

² End-to-end

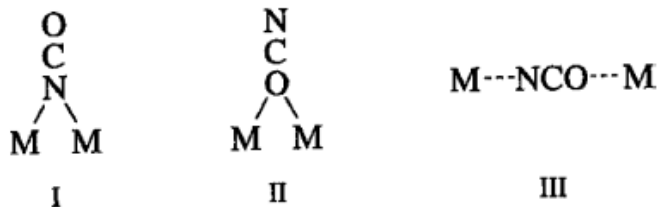
² End-on



شکل ۱-۳: اتصال لیگاند تیوسیانات از نوع I) انتها به انتها II) ابتدا- انتها [۱۹].

(۳-۱-۱) کمپلکسهای سیانات (NCO^-)

گروه NCO^- ممکن است از طریق نیتروژن (M-NCO) یا اکسیژن (M-OCN) یا هر دو، به فلز کئوردینه شود. بیشتر کمپلکسهای سنتز شده تاکنون به صورت N کئوردینه بودند. شکل (۱-۴) انواع کئوردیناسیون لیگاند سیانات در پل را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۴: انواع کئوردیناسیون لیگاند سیانات به فلز [۲].

آندرسون^۱ و نوربوری^۲ اولین نمونه از ایزومرهای اتصال لیگاند سیانات را در کمپلکسهای مسطح مربع $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{OCN})$ (۱) و $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{NCO})$ (۲) تهیه کردند. شدت فرکانس کششی (CN) در کمپلکس (۱) کوچکتر از یون آزاد بوده، در حالیکه در کمپلکس (۲) شدت آن از یون آزاد بیشتر می‌باشد.

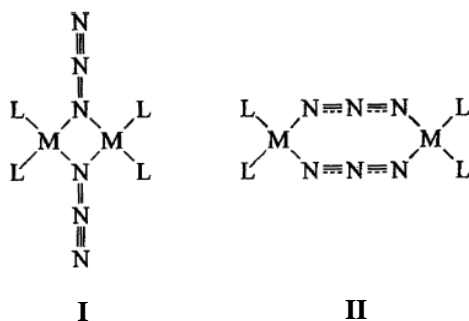
¹ Anderson

² Norbury

همچنین، کمپلکس اول فقط یک نوار در ناحیه 592 cm^{-1} نشان می‌دهد، اما در کمپلکس دوم، دو نوار مربوط به پیوند سیگما (OCN^-) در ناحیه 607 cm^{-1} و 590 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۶، ۲].

(۴-۱-۱) کمپلکسهای آزیدی (N_3^-)

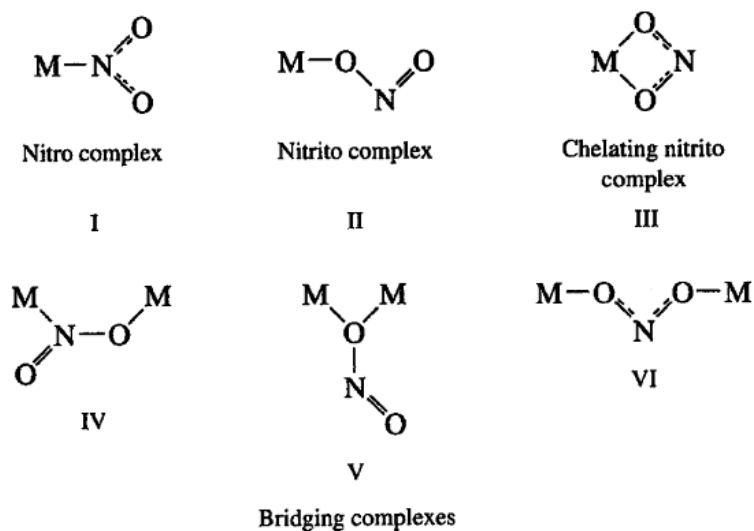
هنگامی که آنیون آزید به عنوان لیگاند پلساز عمل می‌کند، دو نوع شیوه کئوردیناسیونی برای اتصال آزید وجود دارد: انتها به انتها (یا ۱ و ۳) و ابتدا-انتها (یا ۱ و ۲). شکل (۵-۱) این وضعیتها را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱: اتصال لیگاند آزید به فلز (I ابتدا-انتها (تک دندانه یا ۱ و II انتها به انتها (دو دندانه یا ۳ و ۲).

(۵-۱-۱) کمپلکسهای نیترو (NO_2^-)

یون NO_2^- به روشهای گوناگونی به فلز متصل می‌شود. طیف سنجی ارتعاشی در تشخیص این ساختارها مفید است. ایزومرهای گوناگون نیترو در کمپلکسهای تک هسته‌ای و دوهسته‌ای در شکل (۶-۱) آورده شده است.



شکل ۱-۶: انواع شیوه کنوردیناسیون لیگاند نیترو در کمپلکسهای تک و دوهسته‌ای [۲].

هنگامی که لیگاند NO_2^- از طریق اتم نیتروژن به فلز متصل شود، تشکیل گونه M-NO_2 را می‌دهد که کمپلکس نیترو نامیده می‌شود (شکل I) و با اتصال از سر اکسیژن به فلز، گونه M-ONO حاصل می‌گردد که کمپلکس نیتريتو نام دارد (شکل II). همچنین، نیتريت می‌تواند از طریق هر دو اتم اکسیژن خود به صورت دو دندانه به فلز کنوردینه شود (شکل III). واضح است که واکنش پذیری شیمیایی این گونه‌ها اختلاف برجسته‌ای با هم دارند [۹]. البته در کمپلکسهای چند هسته‌ای، لیگاند نیتريت با قرار گرفتن در پل، می‌تواند به شیوه‌های متفاوتی به فلز متصل گردد. در این صورت، شیوه‌های ارتعاشی مربوط به لیگاند در پل در طیف مادون قرمز ظاهر می‌شوند. هنگامی که تعیین ساختار دقیق با کمک بلور شناسی اشعه X امکان پذیر نباشد، ایزومرهای متداول با طیف سنجی ارتعاشی IR و رامان، متمایز و قابل تشخیص می‌باشند. برای کمپلکسهای نیتريتو دو فرکانس کششی NO ، $\nu(\text{N=O})$ و $\nu(\text{N-O})$ بخوبی در ناحیه $1400-1510 \text{ cm}^{-1}$ و $900-1100 \text{ cm}^{-1}$ به صورت متمایز دیده می‌شوند. در کمپلکسهای نیترو جدایی نوارها کمتر بوده و $\nu_s(\text{NO}_2)$ و $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ به ترتیب نوارهایی در ناحیه $1370-1470 \text{ cm}^{-1}$ و $1290-1340 \text{ cm}^{-1}$ را از خود نشان می‌دهند [۲].

(۱ ۴) کروموتروپیسیم^۱:

یکی از زیباترین جنبه‌های شیمی بخصوص در شیمی معدنی، گستره وسیع رنگهایی است که ترکیبات می‌توانند داشته باشند. بسیاری از مواد، تغییرات رنگ برگشت پذیری را تحت شرایط فیزیکی و شیمیایی مختلف مانند درجه حرارت، فشار، نور و حلال نشان می‌دهند. به چنین تغییرات رنگ برگشت پذیری در مجموع "کروموتروپیسیم" گفته می‌شود [۱۷]. در زیر به تشریح سولواتوکرومیسیم^۲ یکی از پدیده‌های کروموتروپیسیم می‌پردازیم.

(۱-۲-۱) سولواتوکرومیسیم

به تغییر رنگ برگشت پذیر ترکیبات در حلالهای مختلف سولواتوکرومیسیم گفته می‌شود. در تعریف کلی‌تر، سولواتوکرومیسیم به صورت تأثیر برگشت پذیر محیط بر روی طیف جذب و نشر الکترونی مولکولها تعریف می‌شود. در اینجا محیط می‌تواند جامدها، مایسلها، فیلمهای مولکولی سازمان یافته و حلالهای مایع باشد. جابجایی سولواتوکرومیک، جابجایی طیف الکترونی از یک حلال به حلال دیگر است و معمولاً بر حسب طول موج (λ) و یا فرکانس (ν) و یا جابجایی شیمیایی (در NMR) بیان می‌شود [۱۲]. حلال می‌تواند به شیوه‌های مختلفی بر روی طیف الکترونی تأثیر بگذارد، مانند:

(۱) پهن شدگی خط یا نوار طیفی

(۲) تغییر در شدت ماکزیمم ضریب خاموشی

¹ Chromotropism

² Solvatochromism

جابجایی سولواتوکرومیک مهمترین معیاری است که به انرژیهای مطلق و نسبی حالت‌های الکترونی برانگیخته مولکول حل شونده مربوط می‌شود و فقط یکی از جنبه‌های تأثیر محیط بر روی حالت‌های انرژی مولکولها می‌باشد. جابجاییهای سولواتوکرومیک، نه فقط برای تشریح یا توصیف انرژیهای نسبی حالت‌های الکترونی مولکولی به کار می‌رود، بلکه برای تعیین تجربی بعضی خواص فیزیکی مانند ممان دوقطبی، قطبش پذیری و خصلت اسیدی و بازی لوئیس نیز به کار برده می‌شود. همچنین، اطلاعاتی را در مورد برهمکنش‌های خاص، مانند پیوند هیدروژنی می‌دهد. اثر سولواتوکرومیک به اختلاف ممان دوقطبی بین حالت پایه و برانگیخته رنگدانه^۱ بستگی دارد. وقتی قطبیت حالت پایه و برانگیخته رنگدانه متفاوت باشد، تغییر در قطبیت حلال منجر به پایداری مختلف حالت پایه و برانگیخته می‌شود و بنابراین موجب تغییر در فاصله^۲ انرژی بین این حالت‌های الکترونی می‌شود. در نتیجه موقعیت، شدت و شکل طیف جذبی تغییر می‌کند [۱۱].

(۲-۲-۱) مؤلفه‌های تجربی قطبیت حلال

شیمی‌دانها تلاش می‌کنند تا اثرات حلال را بر روی واکنش‌های شیمیایی تحت عنوان قطبیت حلال^۳ درک کنند. قطبیت حلال، عموماً^۴ به عنوان ظرفیت یک حلال برای حلال پوشی گونه‌های حل شده باردار و خنثی به کار می‌رود. استفاده از مدل‌های یونی^۴ ایده‌آل برای حلال پوشی یونها و مولکولهای دوقطبی و در نظر گرفتن

¹ Chromophore

² Gap

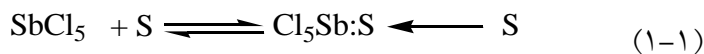
³ solvent Polarity

⁴ Electrostatic

حلال به عنوان محیطی فاقد ساختار، منجر شد تا از ثابتهای فیزیکی مانند ثابت دی الکتریک نسبی (ϵ_T) ممان دو قطبی (μ) و ضریب شکست (n) برای بررسی اثرات حلال استفاده شود، اما برهمکنشهای حلال-حل شونده در سطوح میکروسکوپی و در محیطی ساختار یافته شامل مولکولهای معین حلال که قادر به برهمکنشهای متقابل حلال-حل شونده می‌باشند، رخ می‌دهد. به همین دلیل چشم پوشی از برهمکنشهای خاص حلال-حل شونده، برای بررسی الکتروستاتیکی حلال جهت تصحیح اثرات آن توسط مؤلفه‌های فیزیکی، اغلب با شکست مواجه می‌شود و قطبیت حلال تعریف شده، نمی‌تواند به طور کمی توسط مؤلفه‌های منفرد فیزیکی حلال توصیف شود. عدم وجود عبارات تئوری جامع برای محاسبه و یا پیشگویی اثرات حلال بر روی واکنش پذیری شیمیایی و تعریف قطبیت حلال از طریق مشخصه‌های ساده فیزیکی حلال، منجر به معرفی مؤلفه‌های تجربی قطبیت حلال بر پایه فرآیندها و ترکیبات مرجع گوناگون حساس به حلال گردید [۱۰]. در ادامه چهار مقیاس تجربی مهم قطبیت حلال، معرفی می‌گردند.

(۱-۲-۲-۱) مقیاس های عدد دهندگی^۱ و عدد پذیرندگی^۲ حلال:

طیف جذبی کمپلکسهای فلزی اغلب جابجایی سولواتوکرومیک نشان می‌دهد که نمی‌توان آن را با مقیاسهای قطبیت تئوری یا تجربی سنجید. مقیاس عدد دهندگی (DN) بر اساس تغییر آنتالپی در 25° برای تعادل زیر (۱-۱) تعریف می‌شود:



¹ Donor number

² Acceptor number