

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

سنتز، شناسایی و تعیین ساختار کمپلکس‌های جیوه (II) با استفاده از لیگاندهای بازشیف
دودندانه‌ای N',N -بیس (۳،۲-دی متوکسی بنزالدهید) اتیلن‌دی‌ایمین و
 N',N -بیس (۳،۴-دی متوکسی بنزالدهید) اتیلن‌دی‌ایمین

توسط:

مرتضی رضائی

اساتید راهنما:

دکتر غلامحسین گریوانی

دکتر علی‌اکبر دهنوخلجی

شهریور ماه ۱۳۹۰

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

سنتز، شناسایی و تعیین ساختار کمپلکس‌های جیوه (II) با استفاده از لیگاندهای بازشیف

دودندانه‌ای N',N - بیس (۲،۳-دی متوکسی بنزالدهید) اتیلن‌دی‌ایمین و

N',N - بیس (۳،۴-دی متوکسی بنزالدهید) اتیلن‌دی‌ایمین

توسط:

مرتضی رضائی

اساتید راهنما :

دکتر غلامحسین گریوانی

دکتر علی‌اکبر دهنوخلجی

شهریور ماه ۱۳۹۰

به نام خدا

سنتر، شناسایی و تعیین ساختار کمپلکس‌های جیوه (II) با استفاده از لیگاندهای
دو دندانه‌ای N',N -بازشیف بیس (۳،۲-دی متوکسی بنز آلدهید) اتیلن دی‌ایمین و
 N',N -بیس (۴،۳-دی متوکسی بنز آلدهید) اتیلن دی‌ایمین

به وسیله‌ی:

مرتضی رضائی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش معدنی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته داوران با درجه : عالی

دکتر غلامحسین گریه‌پوشی، استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد راهنما)
دکتر علی اکبر دهنوخلجی، استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه گلستان (استاد راهنما)
دکتر سیدجواد معافی، استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور)
دکتر ربیعه علیزاده، استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور)
دکتر احمد سلیمان پور، استادیار شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی)

شهریور ماه ۱۳۹۰



فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- بررسی انواع پیوند در ترکیبات کوئوردیناسیون
۲	۱-۱-۱- نظریه میدان بلور (CFT)
۳	۲-۱-۱- نظریه میدان لیگاند (LFT)
۴	۳-۱-۱- نظریه اوربیتال مولکولی (MOT)
۷	۴-۱-۱- مدل همپوشانی زاویه ای (AOM)
۹	۲-۱- بلور و بلورشناسی
۹	۱-۲-۱- تشکیل بلورها
۱۰	۲-۲-۱- برخی از روش‌های رشد بلور
۱۰	۱-۲-۲-۱- تبخیر آهسته
۱۱	۲-۲-۲-۱- روش نفوذ ژل
۱۱	۳-۲-۲-۱- روش نفوذ حلال
۱۲	۴-۲-۲-۱- بلور گیری به روش شاخه جانبی
۱۳	۵-۲-۲-۱- سنتز حلال گرمایی
۱۳	۶-۲-۲-۱- الکترو تبلور
۱۴	۳-۲-۱- ساختمان داخلی بلورها و شبکه های بلوری
۱۵	۱-۳-۲-۱- هفت سیستم بلوری
۱۵	۲-۳-۲-۱- چهارده شبکه براوه
۱۷	۳-۱- ترکیبات بازشیف
۱۸	۲-۳-۱- تاریخچه ترکیبات بازشیف
۱۹	۳-۳-۱- کاربردهای ترکیبات بازشیف
۲۰	۴-۳-۱- طبقه بندی ترکیبات بازشیف
۲۱	۱-۴-۳-۱- لیگاندهای بازشیف حلقه‌ای و غیرحلقه‌ای
۲۲	۲-۴-۳-۱- لیگاندهای بازشیف هتروسیکل
۲۲	۳-۴-۳-۱- انواع لیگاندهای بازشیف
۲۲	۳-۴-۳-۱- الف- بازشیف‌های یک دندانه
۲۳	۳-۴-۳-۱- ب- بازشیف‌های دو دندانه
۲۴	۳-۴-۳-۱- ج- بازشیف‌های سه‌دندانه

۲۴	۱-۳-۴-۳-د- بازشیف‌های چهاردندانه
۲۵	۱-۳-۴-۳-ه- بازشیف‌های پنج‌دندانه
۲۵	۱-۳-۴-۳-و- بازشیف‌های شش‌دندانه
۲۶	۱-۳-۴-۳-ز- بازشیف‌های هفت‌دندانه
۲۷	۱-۴-جیوه
۲۷	۱-۴-۱- توصیف
۲۸	۱-۴-۲- اثرات جیوه بر روی سلامتی
۲۹	۱-۴-۳- اثرات زیست محیطی جیوه
۲۹	۱-۴-۴- خواص فیزیکی و شیمیایی جیوه
۳۱	۱-۴-۴- کاربردهای جیوه
۳۱	۱-۴-۵- کمپلکس‌های پلیمری جیوه
۳۶	فصل دوم: تجربی
۳۷	مقدمه:
۳۷	۲-۱- سنتز لیگاند دو دندانه‌ی $(2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en}$
۳۸	۲-۲- سنتز لیگاند دو دندانه‌ی $(3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en}$
۳۹	۲-۳- سنتز کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$
۴۰	۲-۴- سنتز کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$
۴۱	۲-۵- سنتز کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Cl}_2]$
۴۲	۲-۶- سنتز کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-Meo-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$
۴۲	۲-۷- سنتز کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$
۴۴	فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
۴۵	۳-۱- ویژگی سنتزی کمپلکس‌های جیوه (II)
۴۶	۳-۲- تهیه و شناسایی لیگاند دودندانه‌ای $(2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en}$
۴۶	۳-۳- تهیه و شناسایی لیگاند دودندانه‌ای $(3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en}$
۴۹	۳-۴- تهیه و شناسایی کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-Meo-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$
۵۱	۳-۵- تهیه و شناسایی کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$
۵۳	۳-۶- تهیه و شناسایی کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-Meo-ba})_2\text{en})\text{Cl}_2]$
۵۶	۳-۷- تهیه و شناسایی کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-Meo-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$
۵۸	۳-۸- تهیه و شناسایی کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-Meo-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$
۵۹	۳-۹- ساختار بلوری کمپلکس‌های جیوه (II) با لیگاند $(2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en}$
۶۴	۳-۱۰- ساختار بلوری کمپلکس جیوه (II) با لیگاند $(3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en}$

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۶	جدول ۱-۱: نمادهای تقارنی مختلف
۱۰	جدول ۲-۱: فاکتورهای مقیاس‌گذاری زاویه‌ای برای e^{π} , e^{σ} وقتی که هر لیگاند شامل اوربیتال‌های 1σ , 2π می‌باشد.
۱۶	جدول ۳-۱: هفت سیستم بلوری
۳۰	جدول ۴-۱: خواص فیزیکی و شیمیایی جیوه
۳۰	جدول ۵-۱: ایزوتوپ‌های موجود جیوه به همراه نیمه عمر آنها
۴۹	جدول ۱-۳: آنالیز عنصری لیگاندهای دودندانه ای $(3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en}$ و $(2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en}$
۵۵	جدول ۲-۳: نتایج حاصل از آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس‌های ۳ و ۱
۵۶	جدول ۳-۳: نتایج حاصل از تکنیک‌های مختلف طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$, FT-IR لیگاند $(2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en}$ برای کمپلکس‌های ۱ و ۳
۵۸	جدول ۴-۳: نتایج حاصل از آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس ۴ و ۵
۵۸	جدول ۵-۳: نتایج حاصل از تکنیک‌های مختلف طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$, FT-IR برای کمپلکس ۴ و ۵
۶۲	جدول ۶-۳: داده‌های بلورنگاری و پالایش کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$
۶۳	جدول ۷-۳: طول پیوندها (Å) و زاویه انتخابی ($^{\circ}$) کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$
۶۴	جدول ۸-۳: داده‌های بلورنگاری و پالایش کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$
۶۵	جدول ۹-۳: طول پیوندها (Å) و زاویه انتخابی ($^{\circ}$) کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$
۶۷	جدول ۱۰-۳: داده‌های بلورنگاری و پالایش کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$
۶۸	جدول ۱۱-۳: طول پیوندها (Å) و زاویه انتخابی ($^{\circ}$) کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱: شکافتگی اوربیتال‌های d اتم مرکزی در میدان‌های مختلف
۶	شکل ۱-۲: ترکیب خطی تقارن سازگار اوربیتال‌های لیگاند (به شکل کره) در کمپلکس‌های چهاروجهی
۷	شکل ۱-۳: نمودار انرژی اوربیتال‌های ملکولی برای کمپلکس چهاروجهی
۸	شکل ۱-۴: شکافتگی و انرژی اوربیتال‌های d در میدان چهاروجهی
۱۳	شکل ۱-۵: شمای کلی از روش لوله با شاخه جانبی
۱۷	شکل ۱-۶: چهارده شبکه براوه
۱۸	شکل ۱-۷: واکنش کلی تهیه ترکیبات بازشیف
۲۱	شکل ۱-۸: لیگاند متقارن N,N'-بیس (۳ و ۴-دی متوکسی بنزالدهید) اتیلن‌دی‌ایمین
۲۱	شکل ۱-۹: لیگاند نامتقارن ۲-[۴-برموفنیل] ایمینو متیل پیریدین
۲۱	شکل ۱-۱۰: A: لیگاند حلقه‌ای، B: لیگاند غیرحلقه‌ای
۲۲	شکل ۱-۱۱: دو نمونه از لیگاندهای هتروسیکل دارای گروه کی‌لیت شونده دی‌ایمین
۲۲	شکل ۱-۱۲: دو نمونه از لیگاندهای آنیونی مشتقات سالن
۲۳	شکل ۱-۱۳: یک نمونه از لیگاندهای بازشیف یک دندانه
۲۳	شکل ۱-۱۴: نمونه‌ای از لیگاندهای دودندانه‌ای که فقط دارای دو گروه ایمینی هستند
۲۴	شکل ۱-۱۵: نمونه‌ای از لیگاندهای دودندانه‌ای دارای یک اتم نیتروژن و یک اتم کوئوردینه شونده متفاوت
۲۴	شکل ۱-۱۶: چند نمونه از لیگاندهای بازشیف سه‌دندانه
۲۵	شکل ۱-۱۷: دو نمونه از لیگاندهای بازشیف چهاردندانه
۲۵	شکل ۱-۱۸: نمونه‌ای از لیگاند باز شیف پنج دندانه‌ای
۲۶	شکل ۱-۱۹: نمونه‌ای از لیگاند بازشیف شش‌دندانه
۲۶	شکل ۱-۲۰: نمونه‌ای از لیگاند باز شیف هفت‌دندانه
۳۲	شکل ۱-۲۱: ساختار چهاروجهی انحراف‌یافته برای کمپلکس‌های جیوه (II)
۳۲	شکل ۱-۲۲: ساختار دو هرمی مثلثی انحراف‌یافته برای کمپلکس‌های جیوه (II)
۳۲	شکل ۱-۲۳: ساختار هشت‌وجهی انحراف‌یافته برای کمپلکس‌های جیوه (II)
۳۳	شکل ۱-۲۴: ساختار فضایی کمپلکس $[\text{Hg}_2(\mu\text{-bpe})(\mu\text{-OAc})_2(\mu\text{-SCN})_2]$

- شکل ۱-۲۵: ساختار فضایی کمپلکس $[\text{Hg}_2(\mu\text{-bpe})(\mu\text{-OAc})_2(\mu\text{-SCN})_2]$ ۳۳
- شکل ۱-۲۶: سه حالت کوئوردینه دهنده لیگاند 4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine (pyterpy) ۳۴
- شکل ۱-۲۷: ساختار فضایی کمپلکس $[\text{Hg}(\mu_3\text{-trz})(\text{SCN})_n]$ ۳۴
- شکل ۱-۲۸: ساختار فضایی کمپلکس $[\text{Hg}(\text{Hpyterpy})(\text{SCN})_2(\text{MeSO}_4)_2]$ ۳۵
- شکل ۱-۲: روش تهیه لیگاند دودندانه ای $(2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en}$ ۳۸
- شکل ۲-۲: روش تهیه لیگاند دودندانه ای $(3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en}$ ۳۹
- شکل ۲-۳: روش تهیه کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$ ۳۹
- شکل ۲-۴: روش تهیه کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$ ۴۰
- شکل ۲-۵: روش تهیه کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Cl}_2]$ ۴۱
- شکل ۲-۶: روش تهیه کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$ ۴۲
- شکل ۲-۷: روش تهیه کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$ ۴۳
- شکل ۱-۳: روش تهیه لیگاند دودندانه ای $(2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en}$ ۴۵
- شکل ۲-۳: طیف ارتعاشی لیگاند $(2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en}$ ۴۶
- شکل ۳-۳: طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون $(2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en}$ ۴۷
- شکل ۳-۴: روش تهیه لیگاند دودندانه ای $(3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en}$ ۴۷
- شکل ۳-۵: طیف ارتعاشی لیگاند $(3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en}$ ۴۸
- شکل ۳-۶: طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون لیگاند $(3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en}$ ۴۹
- شکل ۳-۷: روش تهیه کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$ ۵۰
- شکل ۳-۸: طیف ارتعاشی کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$ ۵۱
- شکل ۳-۹: طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$ ۵۱
- شکل ۳-۱۰: روش تهیه کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$ ۵۲
- شکل ۳-۱۱: طیف ارتعاشی کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$ ۵۳
- شکل ۳-۱۲: طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$ ۵۳
- شکل ۳-۱۳: روش تهیه کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Cl}_2]$ ۵۴
- شکل ۳-۱۴: طیف ارتعاشی کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Cl}_2]$ ۵۴
- شکل ۳-۱۵: طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون کمپلکس $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Cl}_2]$ ۵۶
- شکل ۳-۱۶: روش تهیه کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-Meo-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$ ۵۷
- شکل ۳-۱۷: طیف ارتعاشی کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-Meo-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$ ۵۷
- شکل ۳-۱۸: طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-Meo-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$ ۵۸
- شکل ۳-۱۹: روش تهیه کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$ ۵۹
- شکل ۳-۲۰: طیف ارتعاشی کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$ ۵۹
- شکل ۳-۲۱: طیف پروتون کمپلکس $[\text{Hg}((3,4\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$ ۶۰

- ۶۱ شکل ۳-۲۲: ساختار بلوری کمپلکس [Hg ((2,3-MeO-ba)₂en)I₂]
- ۶۳ شکل ۳-۲۳: ساختار بلوری کمپلکس [Hg ((2,3-MeO-ba)₂en)Br₂]
- ۶۶ شکل ۳-۲۴: ساختار بلوری کمپلکس [Hg ((3,4-MeO-ba)₂en)I₂]

فصل اول

مقدمہ

۱-۱- بررسی انواع پیوند در ترکیبات کوئوردیناسیون:

در مورد تشکیل کمپلکس تاکنون نظریات بسیاری ارائه شده است که از جمله می‌توان به نظریه پیوند والانس^۱، نظریه میدان بلور^۲، نظریه میدان لیگاند^۳، نظریه اوربیتال ملکولی^۴ و مدل همپوشانی زاویه‌ای^۵ اشاره کرد. اولین و قدیمی‌ترین نظریه در مورد تشکیل پیوند، نظریه پیوند والانس است که توسط لینوس پائولینگ^۶ برای ترکیبات کوئوردیناسیون پیشنهاد شد. توجیه بسیاری از خواص ترکیبات کمپلکس با این نظریه به علت قدیمی بودن کاری دشوار و در بعضی موارد غیر ممکن است، به همین علت از بحث در مورد آن صرف نظر می‌شود.

۱-۱-۱- نظریه میدان بلور (CFT):

اولین بار هانس بته^۷ نظریه میدان بلور را در سال ۱۹۲۹ مطرح و اینگونه ارائه کرد که لیگاندها به صورت بار نقطه‌ای^۸ منفی یا دوقطبی خنثی با اتم‌های منفی که یون فلز مرکزی را احاطه کرده‌اند عمل می‌کنند [۱] در این حالت تنها عامل موثر در تشکیل پیوند، نیروی جاذبه الکترواستاتیک (یونی) بین بار منفی لیگاند و بار مثبت فلز است. بر هم‌کنش الکترواستاتیک موجب کاهش همترازی^۹ اوربیتال‌های d می‌گردد. بسته به میزان بر هم‌کنش و همچنین نوع تقارن این اوربیتال‌ها به شکل‌های مختلف (شکل ۱-۱) شکافته می‌شوند [۲-۴]. با استفاده از مکانیک کوانتومی می‌توان میزان شکافتگی اوربیتال‌های d را محاسبه نمود. با انجام این محاسبات انرژی ترازهای مختلف در میدان هشت‌وجهی بر حسب پارامتر شعاعی میدان بلور Dq تعیین می‌گردد و برای تقارن پایین‌تر از پارامترهای دیگر Cp ، Dt و Ds استفاده می‌شود. عدم

1-Valance Band Theory

4-Molecular Orbital Theory

7-Hance Bette

2-Crystal Field Theory

5-Angular Overlap Model

8-Point Charge

3-Ligand Field Theory

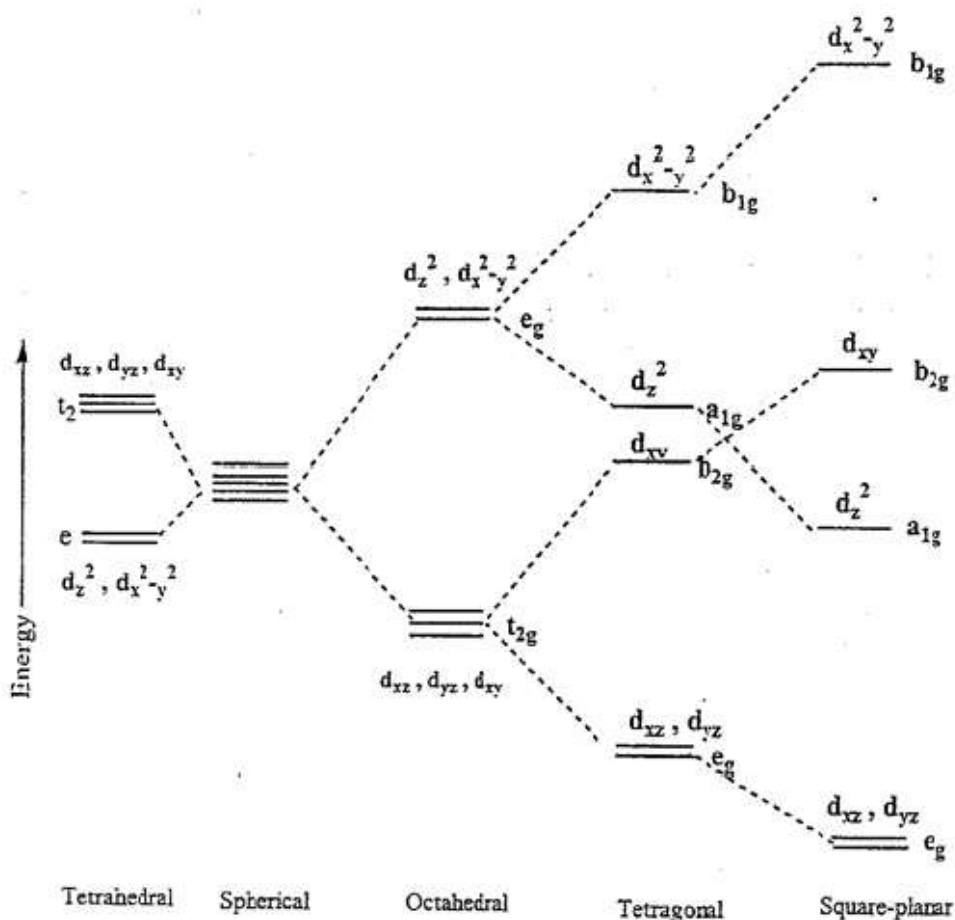
6-Linuse Pauling

9-Degeneracy reduction

سازگاری بین نتایج تجربی و مقادیر محاسبه شده از این نظریه که ناشی از در نظر نگرفتن همپوشانی اوربیتال‌های فلز و لیگاند است، لزوم پرداختن به یک نظریه کامل‌تر را روشن می‌سازد.

۱-۱-۲- نظریه میدان لیگاند (LFT):

در این نظریه که شکل اصلاح شده نظریه میدان بلور است، برهم‌کنش الکترواستاتیک محض بین فلز و لیگاند را تعدیل نموده، بنابراین شکافتگی اوربیتال‌های d اتم مرکزی در کمپلکس به میزان برهم‌کنش لیگاند و فلز وابسته است.



شکل ۱-۱: شکافتگی اوربیتال‌های d اتم مرکزی در میدان‌های مختلف [۲].

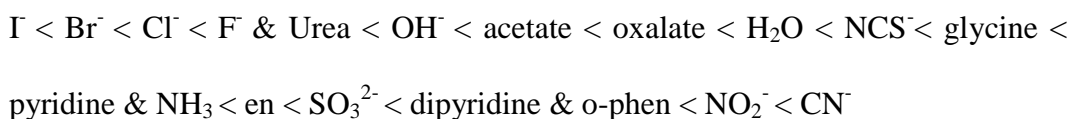
فصل اول: مقدمه

در یک میدان هشتوجهی (O_h) میزان این شکافتگی به صورت حاصل ضرب تابع خاص لیگاند (f) و تابع فلز (g) مشخص می‌شود [۴-۸].

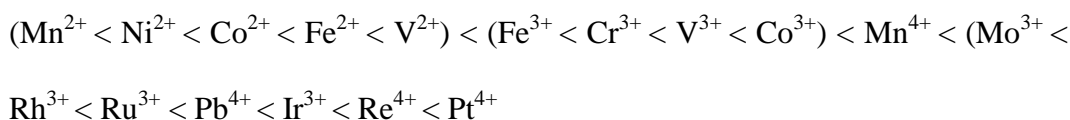
$$\Delta_o = f(\text{لیگاند}) \cdot g(\text{فلز مرکزی})$$

برای محاسبه میزان شکافتگی اوربیتال‌های d و تاثیر آن روی Dq به بررسی و مطالعه طیف الکترونی و جابه‌جایی نوار جذبی در طیف الکترونی تعداد زیادی از کمپلکس‌های فلزات واسطه، که دارای لیگاند یکسان و یون‌های فلزی متفاوت و یا دارای یون فلز مرکزی یکسان و لیگاند-های مختلف تهیه شده بودند پرداختند و قدرت لیگاندها و یون‌های فلزات واسطه را بر اساس میزان شکافتگی اوربیتال‌های d در دو سری مجزا مرتب نمودند. این دو سری که به ترتیب سری اسپکتروشیمیایی^۱ لیگاند و فلز نامیده می‌شوند، در زیر مشخص شده است.

سری اسپکتروشیمیایی برای لیگاندها:



سری اسپکتروشیمیایی برای فلزات:



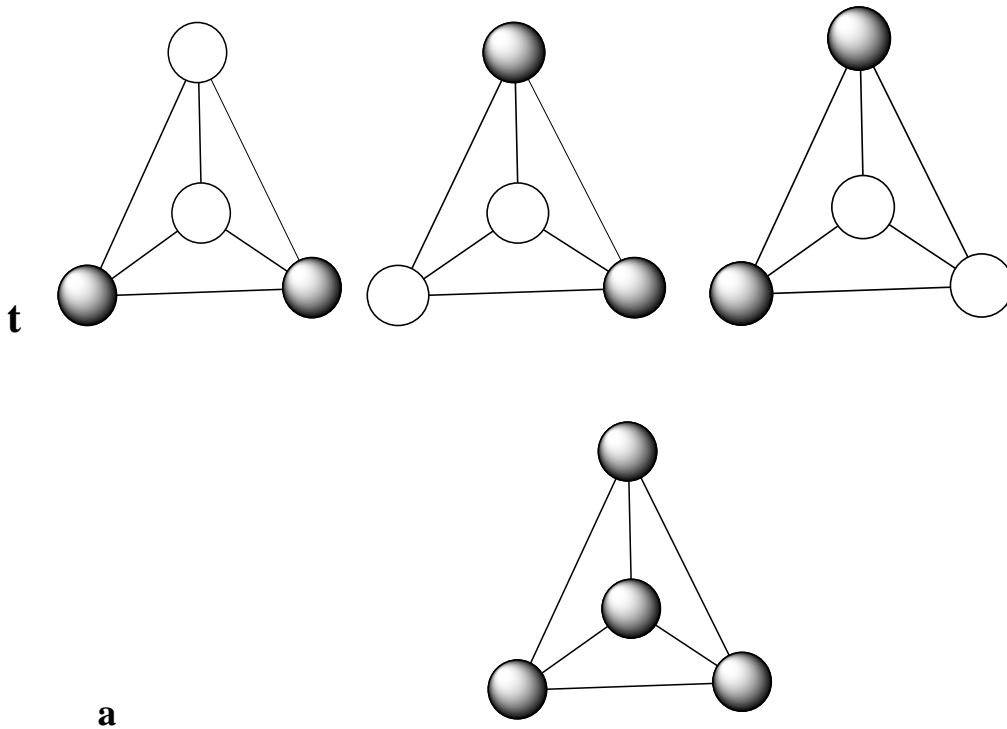
۱-۳- نظریه اوربیتال مولکولی (MOT):

این نظریه کامل‌ترین و صحیح‌ترین نظریه در بررسی ساختار الکترونی کمپلکس‌ها و هر ترکیب شیمیایی دیگر است. در این نظریه مشابه آن‌چه که در تفسیر ساختار الکترونی اتم‌ها به کمک

اوربیتال‌های اتمی انجام می‌شود، از اوربیتال‌های مولکولی برای تفسیر ساختار الکترونی مولکول‌ها استفاده می‌کنند. در این روش فرض بر این است که وقتی دو اتم برای تشکیل پیوند به یکدیگر نزدیک می‌شوند، اوربیتال‌های اتمی آنها با یکدیگر ترکیب شده ترکیب جدیدی را تولید می‌کنند که آنها را اوربیتال‌های مولکولی می‌نامند. اوربیتال‌های مولکولی مربوط به تمام مولکول بوده و بنا بر همان اصل آفا الکترونیهای اتم‌های سازنده مولکول، در این اوربیتالها قرار می‌گیرند.

همانطور که اوربیتال‌های اتمی را با حروف (s, p, d...) مشخص می‌کنیم در این جا نیز اوربیتال‌های مولکولی را با حروف (σ , π , σ^* , π^* ...) مشخص خواهیم کرد در این حالت نیز اصل طرد پائولی و قاعده هوند رعایت می‌شود. در این نظریه به خوبی از روش‌های موجود در نظریه گروه‌ها استفاده می‌شود [۱۰]. اوربیتال‌های مولکولی کمپلکس‌های فلزی به صورت ترکیب خطی از اوربیتال‌های فلز مرکزی و اوربیتال‌های لیگاند ساخته می‌شوند. به این ترتیب که قبل از ترکیب اوربیتال‌های فلزی با اوربیتال‌های لیگاند، ابتدا ترکیب‌های خطی تقارن سازگار از اوربیتال‌های لیگاند^۱ (SALC) را در نظر می‌گیریم. سپس با استفاده از این ترکیب‌های خطی و اوربیتال‌های فلزی مناسب از لحاظ انرژی و تقارن، اوربیتال‌های مولکولی پیوندی و ضدپیوندی را تشکیل می‌دهیم. در شکل (۱-۲) SALC های مناسب برای اوربیتال‌های ظرفیت فلز در تقارن چهار وجهی نشان داده شده است [۱۱].

1- Symmetry Adopted Linear Combination



شکل ۱-۲: ترکیب خطی تقارن سازگار اوربیتال‌های لیگاند (به شکل کره) در کمپلکس‌های چهاروجهی.

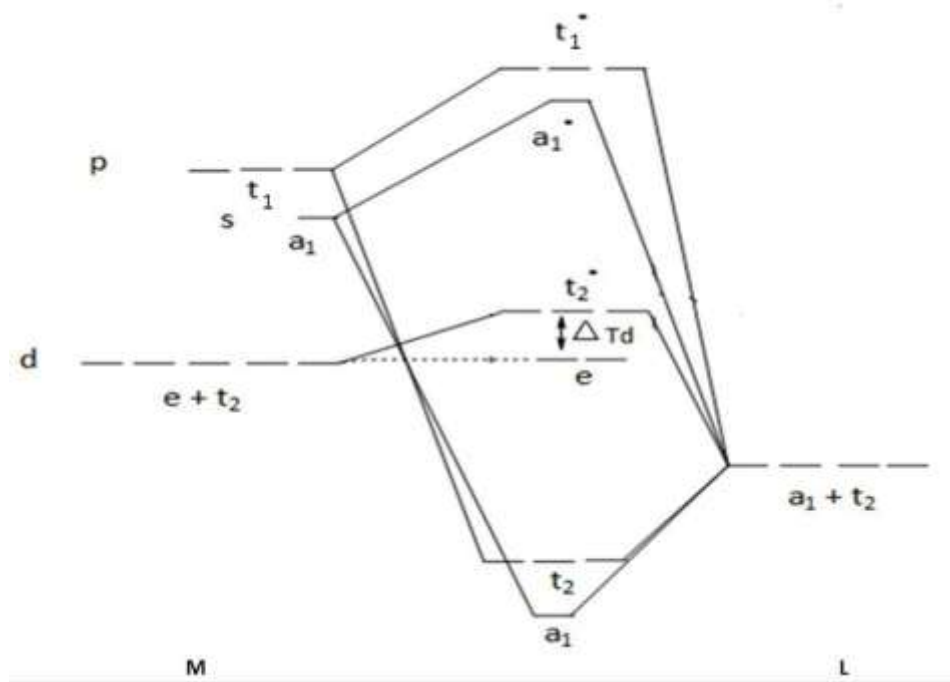
در یک تقارن چهاروجهی (T_d) اوربیتال‌های والانس به چهار نماد تقارنی مختلف تعلق دارند (جدول ۱-۱).

جدول ۱-۱: نمادهای تقارنی مختلف.

اوربیتال‌های فلزی	تقارن
S	a_1
p_x, p_y, p_z	t_1
d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	t_2
$d_{x^2-y^2}, d_z^2$	e

اوربیتال a_1 تنها برای تشکیل پیوند سیگما و اوربیتال های e تنها برای تشکیل پیوند پی مناسب هستند، در صورتی که اوربیتال های t_1 و t_2 برای تشکیل هر دو نوع پیوند سیگما و پی مناسب هستند. شکل (۳-۱) نمودار انرژی اوربیتال های مولکولی برای کمپلکس چهاروجهی را نشان می دهد [۱۱].

نکته قابل توجه در این نمودار این است که اگر ترکیبات خطی مناسب برای تشکیل پیوند پی با اوربیتال های الکترون فلز (d_{z^2} ، $d_{x^2-y^2}$) وجود نداشته باشد، اوربیتال ها به صورت غیر-پیوندی باقی می مانند.



شکل ۳-۱: نمودار انرژی اوربیتال های مولکولی برای کمپلکس چهاروجهی.

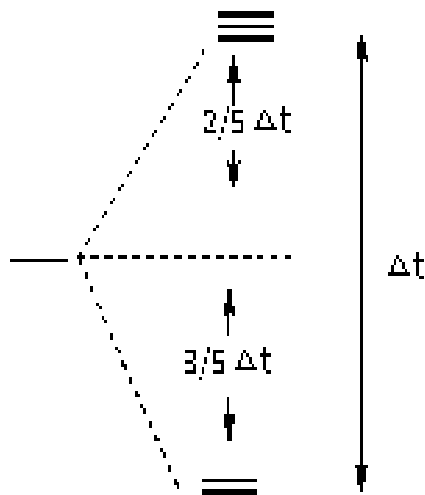
۱-۱-۴- مدل همپوشانی زاویه ای (AOM):

می توان این گونه در نظر گرفت که این نظریه با دیدگاه کمی به بررسی نظریه اوربیتال مولکولی می پردازد [۶، ۹، ۱۲، ۱۳]. این نظریه قدرت برهم کنش بین اوربیتال های d فلز و لیگاند را بر

اساس همپوشانی بین آنها تخمین زده، سپس تمام مقادیر بدست آمده برای همه لیگاندها و اوربیتال‌های d جهت ایجاد ساختار کامل کمپلکس، ترکیب می‌شوند. انرژی اوربیتال‌های مولکولی کمپلکس براساس نظریه اوربیتال مولکولی به وسیله جمع ضرایب عددی (سهم زاویه-ای) و پارامترهای $e\sigma$, $e\pi$, و $e\delta$ محاسبه و در جدول (۲-۱) ارائه شده است [۹]. به عنوان مثال با بکار بردن جدول (۲-۱)، شکافتگی اوربیتال‌های d در یک میدان چهاروجهی به گونه‌ای که در شکل (۴-۱) نمایش داده شده به دست می‌آید.

با چشم پوشی از مقادیر $e\delta$ ، Δ_t برابر خواهد بود با:

$$\Delta_t = 4/9(3e\sigma - 4e\pi)$$



شکل ۴-۱: شکافتگی و انرژی اوربیتال‌های d در میدان چهاروجهی.

مقادیر $e\sigma$ و $e\pi$ برای هر لیگاند با استفاده از طیف الکترونی قابل محاسبه است [۶]. دو نظریه اوربیتال مولکولی و مدل همپوشانی زاویه‌ای برای تعیین ساختار الکترونی، محاسبه انرژی ترجیح ساختاری، توجیه طیف یا انتقالات الکترونی و پیش‌بینی واکنش‌های فوتوشیمی ترکیبات کوئوردیناسیون می‌باشند.

۱-۲- بلور و بلورشناسی:

بلورشناسی علم بلورهاست که بررسی چگونگی بوجود آمدن، رشد و مطالعه شکل خارجی، ساختمان داخلی و خواص فیزیکی بلورها را شامل می شود. تعریف ساده‌ای که برای بلور می‌توان بیان کرد این است که: ماده‌ای جامد که در آن مولکول‌ها، اتم‌ها و یون‌ها با آرایش منظم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند که الگوی پایه آن بطور منظم در سه بعد تکرار می شود. لغت بلور که مبدأ آن یونانی است متشکل از دو کلمه Crys «قندیل زدن» و Tal «سرد» به معنی قندیل سرد می‌باشد. به طوری که دانشمندان قدیم لغت فوق را برای بلورهای سنگی به کار برده‌اند و بر این اعتقاد بوده‌اند که آن‌ها از بلورهای یخی بوجود آمده‌اند. بعضی از فیلسوف‌های یونانی معتقد بودند که یخ نیز به صورت مخصوص بلوری می‌تواند در درجه حرارت محیط پایدار باشد اگر آنرا برای مدت طولانی در درجه حرارت بسیار پایین نگهداری کنند. بلورها دارای سطح صافی هستند که این نظم بیرونی بدلیل نظم درونی آن‌هاست. این سطوح صاف با یکدیگر زاویه‌هایی را می‌سازند که اندازه آن در بلورهای مختلف یک ترکیب خالص یکسان است، که این یکی از راه‌های شناسایی بلورها از یکدیگر است. بلورها به شکل‌های مختلفی مانند مکعب، منشور و هرم چندوجهی وجود داشته و معمولاً سطح‌ها و زاویه‌های هر شکلی از آن‌ها مشابه و قرینه یکدیگرند [۱۴].

۱-۲-۱- تشکیل بلورها:

بلورها معمولاً از سه حالت مذاب، محلول و بخار مواد تشکیل می‌شوند که در این حالات اتم‌ها نامنظم می‌باشند و با تغییر درجه حرارت، فشار و یا غلظت، اتم‌ها با آرایش منظم در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند و تشکیل بلور را می‌دهند. به عنوان مثال اگر محلول آب نمک که بر اثر حرارت آب آن تبخیر شده به نقطه‌ای می‌رسد که دیگر محلول پایدار نبوده و نمک طعام جامد رسوب می‌کند. اگر سرعت تبخیر آب بسیار کم باشد بلورهای نمک تولید شده درشت خواهند بود ولی اگر سرعت تبخیر آب زیاد باشد بلورها ریز می‌شوند.