

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایاننامه

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

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکسهای جدیدی از طلا (III)
با لیگاند فنانتیریدین

توسط:

سلما حافظعفتی

استاد راهنما:

دکتر ربابه علیزاده

بهمن ماه ۱۳۹۰

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایاننامه

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

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکسهای جدیدی از طلا (III) با لیگاند
فنانتزیدین

توسط:

سلما حافظعفتی

استاد راهنما:

دکتر ربابه علیزاده

بهمن ماه ۱۳۹۰

به نام خدا

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های جدیدی از Au(III)
با لیگاند فنانتیریدین

توسط:

سلما حافظ‌عفتی

پایان نامه

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

در رشته‌ی

شیمی (گرایش شیمی معدنی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تایید شده توسط کمیته داوران با درجه: عالی

دکتر ربابه علیزاده استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد راهنما)

دکتر سید جواد معافی استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور)

دکتر مریم رنجبر استادیار شیمی معدنی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران (استاد داور)

دکتر حسین بهنیاافر دانشیار شیمی آلی دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی)

بهمن ۱۳۹۰

تقدیم به بهترین نعمت‌های زندگیا م:

پدر و مادر عزیزم

به پاس عاطفه سرشار و کرمای امید بخش وجودشان

و

خواهر مهربانم

به پاس قلب بزرگ و محبت‌های بیدریغش

صمیمانه و بی بهانه دوست‌ساز دارم.

پیکسازی

خداوند تورا سپاس میگویم که همواره مریاری نمودی تا بهترین انتخابها را بنمایم.
از استاد بزرگوارم سرکار خانم دکتر ربابه علنیراده که به عنوان استاد راهنما، سرپرستی این
پروژه را به بهترین شکل ممکن بر عهده داشته و بار راهنمایی ارزشمندشان را هکشتای
اینجانب بوداند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنم و برای ایشان و خانواده محترمشان آرزوی
توفیقات روز افزون، همراه با سلامتی و سعادت می‌نمایم.

از اساتید محترم مدعو سرکار خانم دکتر مریم رنجبر و جناب آقای دکتر سید جواد معانی به
دلایلی زحمت قرائت پایان نامه و حضور در جلسه دفاعیه کمال تشکر را دارم.
همینطور از اساتید محترم جناب آقایان، دکتر لشکر بلوکی و دکتر مصدق، کمال تشکر را دارم
که در راستای این پروژه زحمات فراوانی را متحمل شدند و برای ایشان و خانواده محترمشان
آرزوی توفیقات روز افزون، همراه با سلامتی و سعادت می‌نمایم.

از جناب آقای دکتر حسین بنیافر نماینده محترم تحصیلات تکمیلی که در جلسه دفاع بنده
حضور داشتند نیز تشکر می‌کنم.

چکیده

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های جدیدی از Au(III) با لیگاند فنانتیریدین

به وسیله‌ی:

سلما حافظ‌عفتی

در این کار تحقیقاتی کمپلکس‌های جدیدی از طلا (III) [AuBr₃(phend)] (۱) و [AuCl₃(phend)] (۲) بهترتیب از واکنش فنانتیریدین با AuBr₃ و HAuCl₄ در متانول سنتز شد. هر دو کمپلکس به وسیله روش‌های آنالیز عنصری، طیف بینی IR، ¹H NMR و ¹³C NMR و پراش پرتو- X از تک بلور شناسایی شدند. کمپلکس‌های (۱) و (۲) بهترتیب در گروه فضایی $P\bar{1}$ از سیستم تریکلینیک و $P2_1/n$ از سیستم مونوکلینیک متبلور میشوند کمپلکس (۱) شامل چهار و کمپلکس (۲) شامل هشت مولکول در سلول واحد میباشند. داده‌های کریستالوگرافی بهترتیب برابر $a = 10/2137(4) \text{ \AA}$, $b = 11/1191(4) \text{ \AA}$, $c = 14/6540(6) \text{ \AA}$, $\beta = 68/631(3)^\circ$ و $a = 7/6661(7) \text{ \AA}$, $b = 20/816(2) \text{ \AA}$, $c = 17/4906(16) \text{ \AA}$, $\beta = 98/500(7)^\circ$ و $c = 17/4906(16) \text{ \AA}$ میباشند. بر طبق داده‌های پراش پرتو- X شکل هندسی اطراف Au³⁺ انحراف از مربع مسطح را نشان میدهد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ معرفی طلا
۳	۲-۱ شیمی طلا
۳	۱-۲-۱ طلا(I) (-I)
۵	۲-۲-۱ طلا(0) (0)
۵	۳-۲-۱ طلا(I) (I)
۶	۴-۲-۱ طلا(II) (II)
۶	۵-۲-۱ طلا(III) (III)
۷	۶-۲-۱ طلا(V) (V)
۸	۳-۱ کمپلکسها ی طلا
۱۰	۴-۱ کمپلکسها ی طلا(I) با لیگاندهای رتروژندار
۱۱	۵-۱ کمپلکسها ی طلا(III) با لیگاندهای رتروژن و اکسژن
۱۲	۱-۵-۱ کمپلکسها ی طلا(III) با لیگاندهای رتروژندار
۱۳	۲-۵-۱ کمپلکسها ی طلا(III) با لیگاندهای اکسژندار
۱۷	۶-۱ ویژگی‌های دارویی کمپلکسها ی طلا
۲۳	۱-۶-۱ فعالیتها ی ضد ویروس اینز
۲۳	۲-۶-۱ سمیت و ویژگی‌های ضد سرطانی
۲۴	۳-۶-۱ مقابله با بیماری مالاریا
۲۴	۷-۱ لیگاندهای هتروسیرکل رتروژندار
۲۵	۸-۱ پیوند هیدروژنی
۲۶	۱-۸-۱ پیوندهای هیدروژنی ضعیف
۲۶	۱-۸-۱-۱ پیوندهای هیدروژنی CH...n
۲۶	۲-۸-۱-۱ پیوندهای هیدروژنی XH...π
۲۶	۳-۸-۱-۱ پیوندهای هیدروژنی CH...π
۲۸	۹-۱ کمپلکسها ی جدیع طلا
۲۹	۱۰-۱ هدف از تحقیق حاضر

فصل دوم: تجزیه

۳۰	۱-۲ مواد و دستگاههای مورد استفاده
۳۱	۱-۱-۲ مواد مورد استفاده
۳۱	۲-۱-۲ دستگاههای مورد استفاده
۳۲	۲-۲ روش سنتز کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]
۳۲	۳-۲ نتایج آنالیزها و اطلاعات دادههای طیفی [AuBr ₃ (phend)]
۳۳	الف) نتایج نقطه ذوب
۳۳	ب) نتایج آنالیز عنصری
۳۳	ج) دادههای طیفی IR
۳۳	د) دادههای طیف UV-Vis
۳۳	ه) دادههای طیف فلوروسانس
۳۳	۴-۲ روش سنتز کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]
۳۴	۵-۲ نتایج آنالیزها و اطلاعات دادههای طیفی [AuCl ₃ (phend)]
۳۴	الف) نتایج نقطه ذوب
۳۴	ب) نتایج آنالیز عنصری
۳۴	ج) دادههای طیف IR
۳۴	د) دادههای طیف UV-Vis
۳۴	ه) دادههای طیف فلوروسانس

فصل سوم: بحث و نتیجهگیری

۳۵	۱-۳ سنتز و روشهای اولیه شناسایی کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]
۳۶	۱-۱-۳ آنالیز عنصری (CHN) و نقطه ذوب کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]
۳۷	۲-۳ بررسی خواص طیفی کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]
۳۷	۱-۲-۳ بررسی طیف ¹ H NMR کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]
۴۰	۲-۲-۳ بررسی طیف ¹³ C NMR کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]
۴۲	۳-۲-۳ بررسی طیف UV-Vis کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]
۴۲	۴-۲-۳ بررسی طیف فلوروسانس کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]
۴۳	۵-۲-۳ بررسی طیف IR کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]
۴۶	۳-۳ آنالیز پراش پرتو X-از تک بلور کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]
۵۵	۴-۳ سنتز و روشهای اولیه شناسایی کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]
۵۵	۵-۳ آنالیز عنصری (CHN) و نتایج نقطه ذوب کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]
۵۶	۶-۳ بررسی خواص طیفی کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]
۵۶	۱-۶-۳ بررسی طیف ¹ H NMR کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]
۵۷	۲-۶-۳ بررسی طیف ¹³ C NMR کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]
۵۹	۳-۶-۳ بررسی طیف UV-Vis کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]
۵۹	۴-۶-۳ بررسی طیف فلوروسانس کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]

..... ۶۰	۳-۶-۵ بررسی طیف IR کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]
..... ۶۲	۳-۷ آنالیز پراش پرتو-X از تک بلور کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]
..... ۶۹	۳-۸ نتیجه گیری
..... ۷۱	مراجع
..... ۸۱	پیوست

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۳-۱ داده‌های بلوری کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]	۳۷
جدول ۳-۲ داده‌های بلوری کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]	۴۹
جدول ۳-۳ طول پیوندها (Å) در کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]	۵۰
جدول ۳-۴ زاویه‌های پیوندی (°) در کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]	۵۰
جدول ۳-۵ زاویه‌های پیچشی (°) در کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]	۵۰
جدول ۳-۶ برهمکنش π-π در کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]	۵۱
جدول ۳-۷ برهمکنش C-H...x در کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]	۵۲
جدول ۳-۸ برهمکنش پیوند هیدروژنی ضعیف در کمپلکس [AuBr ₃ (phend)]	۵۳
جدول ۳-۹ نتایج آنالیز عنصری کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]	۵۵
جدول ۳-۱۰ داده‌های بلوری کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]	۶۵
جدول ۳-۱۱ طول پیوندها (Å) در کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]	۶۶
جدول ۳-۱۲ زاویه‌های پیوندی (°) در کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]	۶۶
جدول ۳-۱۳ زاویه‌های پیچشی (°) در کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]	۶۶
جدول ۳-۱۴ برهمکنش پیوند هیدروژنی ضعیف در کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]	۶۷
جدول ۳-۱۵ انواع برهمکنش π-π در کمپلکس [AuCl ₃ (phend)]	۵۱

فهرست شکلها

صفحه

عنوان

- شکل ۱-۱ ساختار بلوری کمپلکس $[(Me_4N)Au^+]$ ۴
- شکل ۱-۲ ساختار بلوری کمپلکس $[Cs([18]crown-6)(NH_3)_3]Au^+.NH_3$ ۴
- شکل ۱-۳ تشکیل کمپلکس طلا(۰)..... ۵
- شکل ۱-۴ ساختار بلوری کمپلکس $\{(\mu\text{-mesityl})Au^I\}_5$ ۶
- شکل ۱-۵ ساختار کمپلکس پنج کوئوردینه $[(Me_3P)_2Au^{III}I_3]$ ۷
- شکل ۱-۶ ساختار کمپلکس $[Au^VF_5]$ ۸
- شکل ۱-۷ کمپلکسهای طلا با لیگاندهایی از مشتقات دیتیولاتو ۹
- شکل ۱-۸ تعدادی از لیگاندهای نیتروژندار آنیونی ۱۱
- شکل ۱-۹ واکنش تشکیل محصول $[Au(N,C)Cl_2]$ ۱۲
- شکل ۱-۱۰ ساختار بلوری کمپلکس $[Au(6\text{-Bnbipy})Cl_3]$ (Bn= CHMePh) ۱۳
- شکل ۱-۱۱ کمپلکس Au(III)، دارای لیگاند هیدروکسید انتهایی ۱۴
- شکل ۱-۱۲ کمپلکس $[Au_2(6\text{-neoPnbipy})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ ، دارای پلهای اکسیژن ۱۵
- شکل ۱-۱۳ کمپلکس طلا پایدار شده با لیگاندهای کربن ۱۵
- شکل ۱-۱۴ کمپلکسهای با لیگاندهای مختلط N و O ۱۶
- شکل ۱-۱۵ ساختار مولکولی کمپلکس $[(pyrazolylmethyl)pyridine\ gold(III)]$ ۱۷
- شکل ۱-۱۶ ساختار کمپلکس $[Au^{III}(TPP)]^+$ ۱۹
- شکل ۱-۱۷ ساختار شیمیایی تیولاتهای Au(I) (a) اوروتیوگلوکز؛ (b) سدیم اوروتیوسولفات، (c) سدیم اوروتیومالات، (d) سدیم اوروتیوپروپانول سولفونات ۲۰
- شکل ۱-۱۸ نمایشی از تراکم پلیمری آنیون اوروتیومالات ۲۱
- شکل ۱-۱۹ نمایشی از ساختار بلوری آنیون آرئوتیوسولفات ۲۱
- شکل ۱-۲۰ ساختار مولکولی تری اتیل فسفینو طلا(I) تترا استیل تیوگلوکز ۲۲
- شکل ۱-۲۱ ساختار شیمیایی (a) کلروکوئین و (b) کلروتريمازول ۲۴
- شکل ۱-۲۲ برهمکنشهای Au ... Au و پیوندهای هیدروژنی C-H...Cl ۲۸
- شکل ۱-۲۳ ساختار مولکولی کمپلکس $(5,6\text{-DMP})AuCl_2][BF_4]$ ۲۹
- شکل ۱-۲ شکل ظاهری ساختار بلوری کمپلکس $[AuBr_3(phend)]$ ۳۳

- شکل ۲-۲ شکل ظاهری ساختار بلوری [AuCl₃(phenanthridine)] ۳۴
- شکل ۳-۱ واکنش سنتز کمپلکس [AuBr₃(phend)] ۳۶
- شکل ۳-۲ انواع هیدروژن موجود در لیگاند [phend] ۳۷
- شکل ۳-۳ طیف ¹H NMR لیگاند [phend] ۳۸
- شکل ۳-۴ طیف ¹H NMR کمپلکس [AuBr₃(phend)] (در حلال DMSO-d₆) ۳۹
- شکل ۳-۵ انواع کربن موجود در لیگاند [phend] ۴۰
- شکل ۳-۶ طیف ¹³C NMR لیگاند [phend] ۴۰
- شکل ۳-۷ طیف ¹³C NMR کمپلکس [AuBr₃(phend)] ۴۱
- شکل ۳-۸ طیف UV-Vis لیگاند [phend] و کمپلکس [AuBr₃(phend)] ۴۲
- شکل ۳-۹ طیف فلوئورسانس لیگاند [phend] و کمپلکس [AuBr₃(phend)] ۴۳
- شکل ۳-۱۰ طیف IR لیگاند فنانتیریدین ۴۴
- شکل ۳-۱۱ طیف IR کمپلکس [AuBr₃(phend)] ۴۵
- شکل ۳-۱۲ ساختار بلوری (الف) و نمودار انباشتگی (ب) کمپلکس [AuBr₃(phend)] ۴۸
- شکل ۳-۱۳ نمایش برهمکنش ضعیف π-π در کمپلکس [AuBr₃(phend)] ۵۲
- شکل ۳-۱۴ نمایش برهمکنش Cg...x در ساختار بلوری کمپلکس [AuBr₃(phend)] ۵۳
- شکل ۳-۱۵ نمایش پیوند هیدروژنی بین مولکولی (به صورت خط بریده) (الف) نمودار انباشتگی (ب) با نمایش پیوند هیدروژنی) در کمپلکس [AuBr₃(phend)] ۵۴
- شکل ۳-۱۶ واکنش سنتز کمپلکس [AuCl₃(phend)] ۵۵
- شکل ۳-۱۷ انواع هیدروژن موجود در کمپلکس [AuCl₃(phend)] ۵۶
- شکل ۳-۱۸ طیف ¹H NMR کمپلکس [AuCl₃(phend)] (در حلال DMSO-d₆) ۵۷
- شکل ۳-۱۹ طیف ¹³C NMR کمپلکس [AuCl₃(phend)] (در حلال DMSO-d₆) ۵۸
- شکل ۳-۲۰ طیف UV-Vis لیگاند [phend] و کمپلکس [AuCl₃(phend)] ۵۹
- شکل ۳-۲۱ طیف فلوئورسانس لیگاند [phend] و کمپلکس [AuCl₃(phend)] ۶۰
- شکل ۳-۲۲ طیف IR کمپلکس [AuCl₃(phend)] ۶۱
- شکل ۳-۲۳ ساختار بلوری (الف) و نمودار انباشتگی در سلول واحد (ب) در کمپلکس [AuCl₃(phend)] ۶۴
- شکل ۳-۲۴ نمایش پیوند هیدروژنی (خطوط بریده) (الف) نمودار انباشتگی (ب) در کمپلکس [AuCl₃(phend)] ۶۸
- شکل ۳-۲۵ نمایش برهمکنش ضعیف π-π در کمپلکس [AuCl₃(phend)] ۶۹

فصل اول

مقدمہ

فصل اول: مقدمه

۱-۱ معرفی طلا

طلا (Aurum) فلزی است که از هزاران سال پیش الهام بخش و مجذوب کننده نسل بشر بوده است. درخشندگی طلائی، تالو، مقاومت در برابر خوردگی و کمیاب بودنش بر اهمیت آن افزوده است. در صنعت دارو و درمان نیز طلا دارای فرمولهایی است که هزاران سال است که به انواع بیماران تجویز میشود. با این وجود شیمی طلا در تاریخ هزاران ساله علم عناصر، بسیار جدید و تازه است. دانشمندان در چند دهه اخیر از خواص منحصر به فردی از طلا پرده برداشته‌اند که خبر از کاربردهای مختلفی از این عنصر با ارزش در زمینه دارویی، علم مواد و... می دهد.

یکی از یافته‌های جالب در مورد طلا، کاربردهای کاتالیزوری آن است. مثلاً واکنش اکسایش منوکسید کربن در دمای پایین، با کمک نمکهای طلا به عنوان کاتالیزور، به راحتی انجام می شود. در سنتز بسیاری از ترکیبات آلی نیز، مرحله کلیدی بر عهده کاتالیزورهای طلاست. از دیگر حوزه‌های تحقیقاتی در مورد طلا، می توان به بررسی خواص فتوفیزیکی کمپلکسهای طلا اشاره کرد. بررسیهای مختلف انجام شده نیز خبر از خواص لومینسانسی کمپلکسهای تک یا چند هسته‌های طلا میدهند که استفاده از این ترکیبات را در وسایل مختلف نظیر LED ها، OLED ها و غیره امکانپذیر کرده است. از سوی دیگر همانطور که ذکر شد، مشخص شده‌است که گونه‌های مختلف طلا در داروسازی و درمان بیماریهای روماتیسمی و مفصلی موثرند. نکته جالب در راستای این ویژگی این است که تاکنون تنها در ترکیبات سیس - پلاتین ویژگیهای ضد سرطانی یافت شده است، ولی هماکنون داروهای شامل طلا پتانسیل خوبی را برای درمان سرطان نشان داده‌اند که بسیار مورد توجه دانشمندان بوده و موضوع تحقیقات فراوانی میباشد، که در ادامه به طور مختصر به آن خواهیم پرداخت.

1. Light-emitting diode
2. Organic light emitting diodes
3. Cis-diamminedichloroplatinum(II)

سریعترین رشد شیمی طلا اخیراً، در تکنولوژی نانوذرات دیده شده است. نانوذرات طلا در اشکال و اندازه‌های مختلف، در حوزه‌های متفاوتی چون الکتروشیمی، الکترونیک، بیوشیمی، زیست‌شناسی و داروسازی به کار می‌روند.

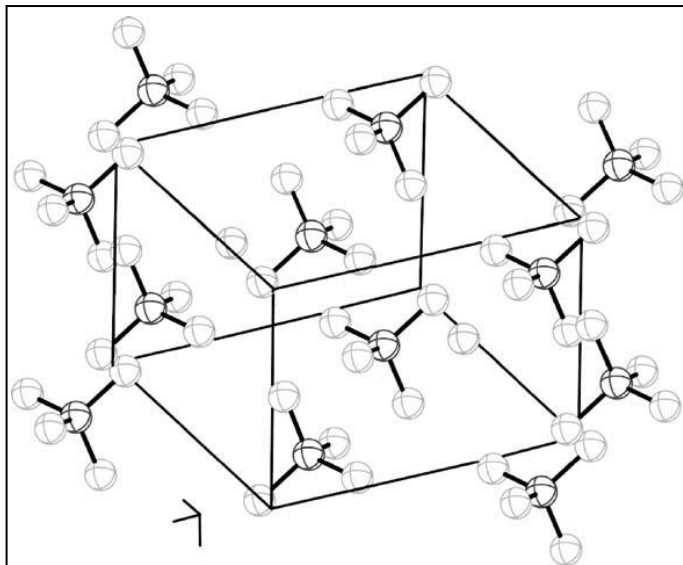
در مجموع بررسی‌های انجام شده روی کمپلکس‌های طلا، آرام‌آرام از تمرکز روی لیگاندهای دارای فسفر و گوگرد، به سمت لیگاندهای کربن و نیتروژندار مانند کاربنها، آرنها و -N هتروسیکلها سوق پیدا کرده است. همچنین بعد از مدتهای طولانی تمرکز روی کمپلکس های طلا (I)، همانکون بررسیها به سمت حالات اکسایش بالاتر طلا به منظور بررسی بیشتر فعالیتهای کاتالیزوری و دارویی، پیش رفته است.

۲-۱ شیمی طلا

طلا حالات اکسایش (-I) تا (V) را دارا میباشد و طلا (۰) همان طلا فلزی است که ما آن را به عنوان "طلا" می‌شناسیم. در اینجا مختصری از خواص حالات اکسایش مختلف طلا بیان خواهد شد و پس از آن به طور مشخص طلا (I) و (III) را مورد تجزیه و تحلیل قرار خواهیم داد.

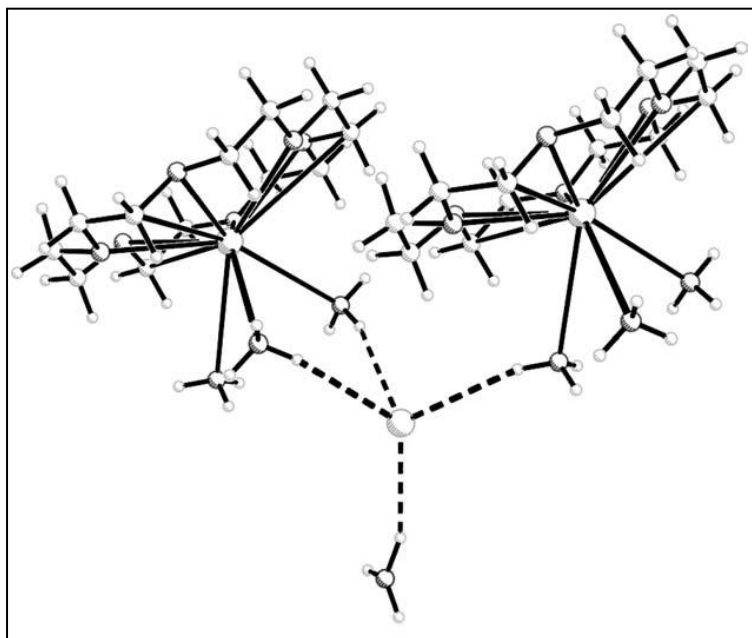
۱-۲-۱ طلا (-I)

الکتروندوستی طلا بسیار بالاست ($222/8 \text{ kJmol}^{-1}$) که در بین همه عناصر، تنها هالوژنها الکتروندوستی بیشتر از آن را دارا می‌باشند ($270-328 \text{ kJmol}^{-1}$). این تمایل بالای الکترونی در طلا به ایجاد یون آئورید، $\text{Au}(-\text{I})$ منجر می‌شود که ساختار الکترونی $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ را دارد [۱-۲]. بنابراین طلا فلزی می‌تواند با فلزات الکتروپوزیتیو مثل سزیم و روبیدیم واکنش داده و نمک یا شبه نمک زردرنگ CsAu^{-1} را تولید کند. این ترکیب بسیار فعال بوده و باید در شرایط بی‌اثر نگهداری شود. یون آئورید با وجود همالکترون بودن با تالیم (I)، خواص شیمیایی کاملاً متفاوت با آن دارد و با توجه به بار منفی، بسیار شبیه به یون های هالید عمل می‌کند تا آنجا که می‌توان CsAu^{-1} را به صورت $(\text{Cs}^+)(\text{Au}^-)$ نشان داد. $(\text{Cs}^+)(\text{Au}^-)$ در آمونیاک مایع حل می‌شود و هادی الکتریکی خوبی برای ترکیبات یونی است. این ترکیب در حضور معرفهای تبادل یون شامل یون تترا متیل آمونیم، تشکیل نمک بیرنگ $(\text{Me}_4\text{N})\text{Au}^{-1}$ را میدهد که ساختار آن در شکل (۱-۱) آورده شده است.



شکل ۱-۱ ساختار بلوری کمپلکس $[(Me_4N)Au^+]$ ، [۲]

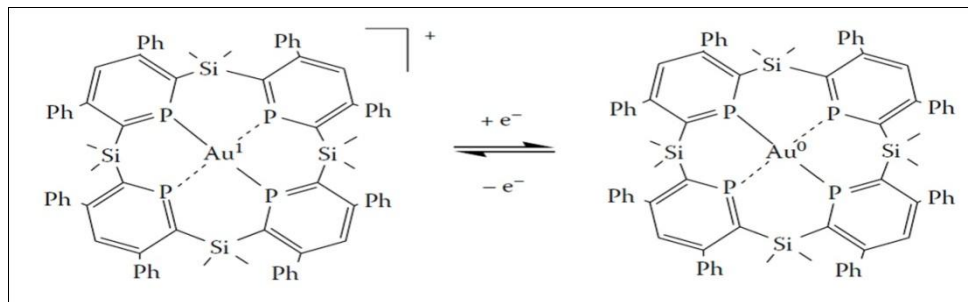
کمپلکس دیگری از Au(-I) با اترهای تاجدار سنتز شده که ساختار آن در شکل ۲-۱ آمده است [۳].



شکل ۲-۱ ساختار بلوری کمپلکس $[Cs([18]crown-6)(NH_3)_3]Au^+.NH_3$ ، [۳]

۲-۲-۱ طلا (۰)

کمپلکسهای حاوی طلا (۰) دارای آرایش الکترونی $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$ هستند بنابراین پارامغناطیس می باشند. یکی از این کمپلکسها که از کاهش شیمیایی طلا (I) چند حلقه‌های ایجاد شده در شکل ۳-۱ دیده میشود که نکته با اهمیت در مورد آن قابلیت بررسی با اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته (EPR) می باشد [۴].



شکل ۳-۱ تشکیل کمپلکس طلا(۰)

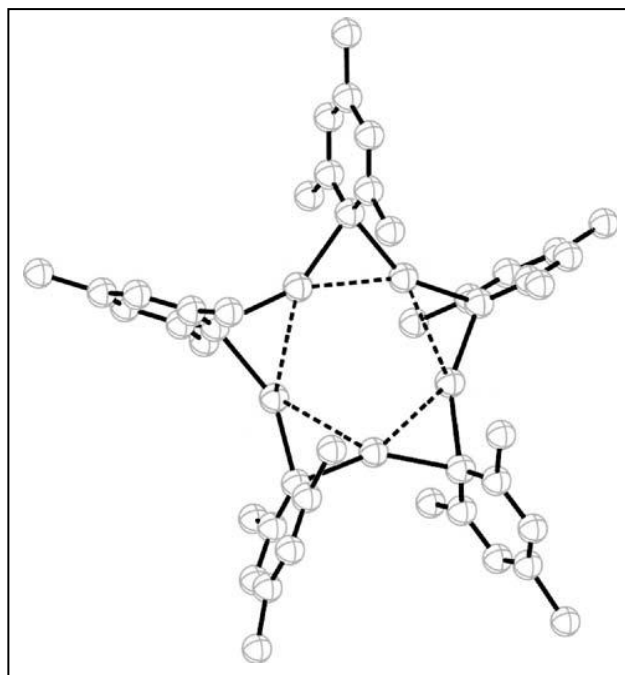
همچنین گزارشی قدیمی از کمپلکس دو هسته ای طلا (۰) با فرمول $Au^0_2(pph_3)_2$ در دسترس است، که آن نیز از کاهش کمپلکس مشابه طلا (I)، $ClAu^I(pph_3)$ تشکیل شده است. البته متأسفانه جزئیات این ترکیب به طور کامل منتشر نشده و همچنان به صورت یک تحقیق و پژوهش، باقی مانده است [۵].

۳-۲-۱ طلا (I)

طلا (I) با آرایش الکترونی $[Xe]4f^{14}5d^{10}$ کمپلکسهای فراوانی دارد. بسیاری از آنها پایداری خوبی دارند ولی بعضی نیز به راحتی تحت واکنشهای جانمایی قرار میگیرند و یا تجزیه می شوند (رابطه ۱-۱) این کمپلکسها به صورت یک تا چهار کوئوردینه دیده شدهاند ولی انواع دو کوئوردینه آن معمولتر است [۳، ۶].



کمپلکسهای دو کوئوردینه طلا (I) با ساختارهای خطی یا شبه خطی، فراوانند و از آنجمله می توان به کمپلکسهای آنیونی: $[Au^I(CN)_2]^-$ و $[Au^I Cl_2]^-$ ، کمپلکسهای خنثی: $(R_3P)Au^I Cl$ و $(OC)Au^I Cl$ و در آخر کمپلکسهای کاتیونی: $[(R_3P)_2Au^I]^+$ و $[(R_3P)_2Au^I]^+$ اشاره کرد.



شکل ۱-۴ ساختار بلوری کمپلکس $\{(\mu\text{-mesityl})\text{AuI}\}_5$ ، [۷]

شکل ۱-۴ یک مولکول حلقوی با یونهای طلا (I) دوکوئودینه را نشان میدهد که در آن برهم - کنشهای آئوروفیلیک [۷]، باعث انحراف پیوندها از حالت کاملاً خطی، شده است. در ادامه به بررسی جامعتری از کمپلکسهای طلا (I) خواهیم پرداخت.

۴-۲-۱ طلا (II)

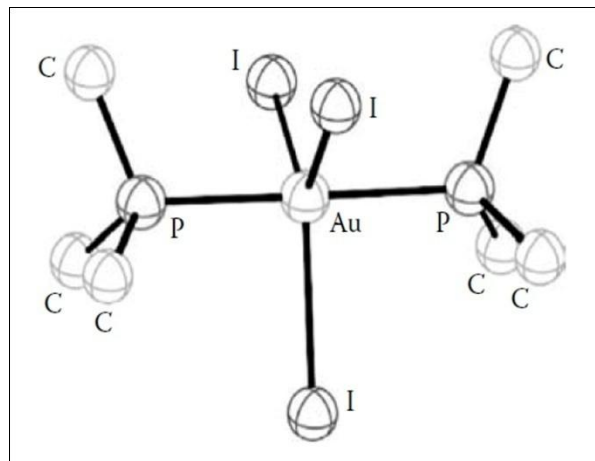
ترکیبات طلا (II)، با آرایش $[\text{Xe}]4f^{14}5d^9$ ، هم به صورت مونومرهای پارامغناطیس و هم با ساختارهای دوهسته‌ای دیامغناطیس، با پیوندهای یگانه $\text{Au}\dots\text{Au}$ دیده شده‌است [۸]. کمپلکسهای مونومری نسبتاً محدودترند. کمپلکس نارنجی رنگ $\text{Au}^{\text{II}}(\text{SbF}_6)_2$ نمونه‌ای از آنهاست که داده‌های کریستالوگرافی (طول پیوندها و زوایای پیوندی) آن موجود است [۹].

۵-۲-۱ طلا (III)

طلا (III) با آرایش الکترونی $[\text{Xe}]4f^{14}5d^8$ مهمترین و پایدارترین حالت اکسایش طلاست که با پلاتین (II) هم‌الکترون است و شباهت زیادی به آن دارد. هردو این کاتیونها، کمپلکسهای

1. Cyclic
2. Auophilic

چهار کوئوردینه مسطح تشکیل میدهند که از لحاظ سینتیکی پایدار هستند. کمپلکسهای طلا(III) بسیار فراوانند، مانند اسید کلروآئوریک $\text{HAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ نارنجی، AuCl_3 قرمز و AuBr_3 زرشکی که همگی به شکل کمپلکسهای مربع مسطح با پلهای هالیدی هستند. کمپلکسهای طلا (III) با اعداد کوئوردیناسیونی غیرچهار بسیار کمیابند. در شکل ۱-۵ نمونه ای از یک کمپلکس پنج کوئوردینه طلا (III) با ساختار دو هرمی مثلثی نشان داده شده است $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_3$ [۱۰]. همچنین گزارشاتی از کمپلکسهای شش کوئوردینه طلا (III)، که شامل تترآزا ماکروسیکل و دو لیگاند کلرید محوری است، در دسترس است [۱۱]. در بخش ۱-۵ به بررسی بیشتر طلا(III) و کمپلکسهای آن خواهیم پرداخت.



شکل ۱-۵ ساختار کمپلکس پنج کوئوردینه $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_3$ ، [۱۰]

۱-۲-۶ طلا(V)

طلا(V) با ساختار الکترونی $[\text{Xe}]4f^{14}5d^6$ بالاترین حالت اکسایشی از طلاست که تاکنون شناخته شده و اسناد آن موجود است. به عنوان مثال ترکیبی با فرمول بسته $\text{Au}^{\text{V}}\text{F}_5$ که یک اکسند و معرف فلئوردار کننده قوی است، سنتز و شناسایی شده است (شکل ۱-۶).

1. Chloroauric acid