

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های منگنز (II) با لیگاند های فنیل سیانامید

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

خداداد ملک

استاد راهنما:

دکتر حسین چینی فروشان

۱۳۸۹



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی آقای خداداد ملک
تحت عنوان

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های منگنز (II) با لیگاند های فنیل سیانامید

در تاریخ ۱۳۸۹/۸/۵ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر حسین چینی

۱- استاد راهنمای پایان نامه

فروشان

دکتر رسول وفازاده

۲- استاد داور

دکتر حسن خدادادزاده

۳- استاد داور

دکتر بیژن نجفی

۴- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

شکر و قدردانی

سپاس خداوند متعال را که به من کمک کرد و توان داد تا این مرحله از زندگی خود را نیز در پناهش به سلامتی به سر منزل مقصود برسانم. از مادر دلسوز و فداکارم، معلم و الگوی تمام عمر یعنی پدر مهربانم، خواهر بزرگم و همسر ایشان، از خواهر و برادر کوچکترم و همچنین دایی عزیزم، به خاطر تمامی حمایت های آنها کمال تشکر و قدر دانی را دارم. از استاد راهنمای خوبم، جناب آقای دکتر چینی فروشان به خاطر محبت و اخلاق خوبش در این مدت سپاسگزارم و به امید آنکه روزی قدرت جبران را داشته باشم.

از اساتید گرامی، جناب آقای دکتر حداد زاده و جناب آقای دکتر وفا زاده که مسئولیت داوری این پایان نامه را قبول نمودند، صمیمانه قدردانی می کنم.

از اساتید محترم دانشکده شیمی به خصوص جناب آقای دکتر نجفی، دکتر امیر نصر، دکتر عبدالملکی و دکتر کرمی که افتخار شاگردیشان را داشته ام، سپاس فراوان دارم.

از جناب آقای دکتر خواصی و دیگر دوستان دانشگاه شهید بهشتی که اطلاعات مورد نیاز بلورنگاری این پروژه را فراهم نموده اند، تشکر می کنم.

از اساتید خوبم در دوره کارشناسی دانشگاه شیراز به ویژه استاد مشاور عزیزم جناب آقای دکتر آبدان، دکتر سرداریان، دکتر اسماعیل بیگ و سرکار خانم دکتر مهاجری همواره یاد می کنم. همچنین از کارمند آموزش بخش شیمی، آقای موسوی به خاطر تمام زحمتهایش بی نهایت سپاسگزارم.

قابلیت گل سرای استاد است رنگ کو! تا طرف پیل اناؤنم

از دوستان دوره کارشناسی دانشگاه شیراز به ویژه آقای سعید بهادری و سرکار خانم رثوف قدردانی می کنم. از تمامی کارمندان و کارکنان دانشکده شیمی نهایت تشکر را داشته و یاد مرحوم شادروان فرقانی را همواره گرامی می دارم.

و در پایان از همه دوستان عزیزتر از جانم در دانشگاه صنعتی اصفهان به ویژه آزمایشگاههای A و B معدنی: آقایان جزستانی، رحیمی، فتاح المنان، دالوند، امیری، مرشدی و خانمها سلیمیان، دهبانی پور، جان نثاری، کریمی، صادقی، معین السادات، محمدی، مولایی، عبدی، مقامی، موسوی، برزویی، کلیه دوستان ورودی ۸۸ معدنی، همه دوستان در گرایشهای دیگر شیمی، دوستان کارشناسی به ویژه آقای کوچکی و هم اتاقی های خوبم در خوابگاه آقایان بیننده، هاشم زاده، سهرابی، سلیمی، اعلائی، حسین زاده. از همگی ممنون، صمیمانه سپاسگزار و خاک پای تمامی دوستان هستم.

دوستان بزرگ زمین پاک کنند دل بی دوست دلی کلین است

کلیه حقوق مادی مرتبت بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق
موضوع این پایان‌نامه (رساله) متعلق به
دانشگاه صنعتی اصفهان است.

شہار کوارہ من بیدار نشست و سخن آموخت

بجند نباد بر لبانم بر نچنگل کشتن آموخت

دستم بگرفت و پاید تا شیوہ راہ رفتن آموخت

پس ہستی من ز ہستی اوست، تا ہستم و ہست دارمش دوست

تقدیم بہ

مادرم

و تقدیم بہ معلم و الگوی تمام عمرم

پدرم کہ از تبار گاواہن است ز از نجیب زادگان نژادہ، بی بیچ حسب و نسب، او پیش از کتاب خواندن بہ من آزادی آموخت.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	هشت
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- ترکیبات کوئوردیناسیون	۲
۱-۱-۱- نظریه زنجیری بلامسترند-یورگنسن	۳
۱-۱-۲- نظریه کوئوردیناسیون ورنر	۳
۲-۱- پیوند در ترکیبات کوئوردیناسیون	۳
۱-۲-۱- نظریه پیوندظرفیت	۴
۲-۲-۱- نظریه میدان بلور	۴
۳-۲-۱- نظریه میدان لیگاند	۶
۴-۲-۱- نظریه اوربیتال مولکولی	۶
۵-۲-۱- مدل همپوشانی زاویه ای	۶
۳-۱- طیف های جذب الکترونی کمپلکس های عناصر واسطه	۷
۱-۳-۱- انتقال های الکترونی درون لیگاند	۷
۲-۳-۱- انتقال های الکترونی یون مخالف	۷
۳-۳-۱- انتقال های الکترونی انتقال بار	۸
۴-۳-۱- انتقال های الکترونی میدان لیگاند	۸
۴-۱- شیمی کوئوردیناسیون منگنز	۹
۱-۴-۱- معرفی و تاریخچه	۹
۲-۴-۱- منگنز (II) با آرایش d^5	۹
۳-۴-۱- حالت اکسایش منگنز (II) با لیگاندهای ماکروسیکل دهنده نیتروژن	۱۰
۴-۴-۱- حالت اکسایش منگنز (II) با لیگاندهای ماکروسیکل دهنده غیر از اتم نیتروژن	۱۱
۵-۴-۱- حالت اکسایش منگنز (II) با لیگاندهای ماکروسیکل دهنده مختلط	۱۱
۵-۱- منگنز در بیوشیمی معدنی	۱۳
۱-۵-۱- کره های کوئوردیناسیون منگنز در پروتئینها	۱۴
۲-۵-۱- منگنز در آنزیم ها	۱۴
۳-۵-۱- آنزیم های با موضع های فعال هسته ای	۱۴
۴-۵-۱- آنزیم های با موضع های فعال دو هسته ای	۱۶
۵-۵-۱- آنزیم های با موضع های فعال سه هسته ای و چهار هسته ای	۱۷
۶-۱- لیگاندهای فنیل سیانامید	۱۸

۱۸	۱-۶-۱- معرفی و تاریخچه.....
۱۸	۲-۶-۱- سنتز مشتقات فنیل سیانامید.....
۲۰	۳-۶-۱- دی سیانامیدهای بنزن.....
۲۱	۴-۶-۱- آنیونی کردن فنیل سیانامیدها.....
۲۱	۵-۶-۱- خواص فیزیکی فنیل سیانامیدها.....
۲۳	۶-۶-۱- خصوصیات طیفی فنیل سیانامیدها.....
۲۴	۷-۶-۱- شیمی کوئوردیناسیون فنیل سیانامیدها.....
۲۴	۸-۶-۱- تعیین شکل و زاویه پیوندی در کمپلکس های لیگاندهای فنیل سیانامیدی.....
۲۵	۹-۶-۱- فنیل سیانامیدها در نقش لیگاند پلساز.....
۲۵	۷-۱- نگاهی به کمپلکس های فنیل سیانامید.....
۲۵	۱-۷-۱- کمپلکس های روتنیوم.....
۲۶	۱-۷-۱- الف کمپلکس های تک هسته ای روتنیوم (II).....
۲۷	۱-۷-۱- ب کمپلکس های دو هسته ای روتنیوم (III).....
۲۷	۲-۷-۱- کمپلکس های ظرفیت مختلط.....
۲۸	۳-۷-۱- کمپلکس های کبالت.....
۲۸	۴-۷-۱- کمپلکس های نیکل، پالادیم و پلاتین.....
۳۰	۵-۷-۱- کمپلکس های مس و نقره.....
۳۱	۸-۱- برخی کاربردهای فنیل سیانامیدها.....
۳۱	۹-۱- طراحی، سنتز و خصوصیات مواد انتقال بار رسانای جدید.....
۳۲	۱-۹-۱- فلزات و ابررساناهایی که اساس دهندگی π دارند.....
۳۲	۲-۹-۱- فلزات و ابررساناهایی که اساس پذیرندگی π دارند.....
۳۴	۱۰-۱- لیگاند فنانترویلین.....
۳۵	۱۱-۱- فنانترویلین در شیمی کوئوردیناسیون.....
۳۵	۱-۱۱-۱- تاریخچه.....
۳۶	۱-۱۱-۲- فنانترویلین و اثر کی لیت.....
۳۶	۳-۱۱-۱- کاربرد فنانترویلین ها در صنعت متالوسن.....
۳۶	۴-۱۱-۱- کاربردهای کلی او ۱۰- فنانترویلین.....
۳۷	۵-۱۱-۱- کاربرد او ۱۰- فنانترویلین و برخی کمپلکس های آن به عنوان داروی ضدقارچ بیماری زا.....
۳۸	۱۲-۱- لیگاند بی پیریدین.....
فصل دوم: بخش تجربی	
۳۹	۱-۲- مقدمه.....
۳۹	۱-۲-۱- مشخصات دستگاهها و مواد مورد استفاده.....
۴۰	۲-۲- سنتز مشتقات مختلف لیگاندهای فنیل سیانامید.....

۴۰۱-۲-۲-شرح روش مورد استفاده.....
۴۲۲-۲-۲-سنتز لیگاند ۴- نیترو فیل سیانامید
۴۳۳-۲-۲- تبلور مجدد ۴- نیترو فیل سیانامید
۴۳۴-۲-۲- سنتز لیگاند ۴- برموفیل سیانامید
۴۴۵-۲-۲- تبلور مجدد ۴- برموفیل سیانامید
۴۵۶-۲-۲- سنتز لیگاند ۴- کلروفیل سیانامید
۴۵۷-۲-۲- تبلور مجدد ۴- کلروفیل سیانامید
۴۶۸-۲-۲- سنتز لیگاند ۴- فلوئوروفیل سیانامید
۴۶۹-۲-۲- تبلور مجدد ۴- فلوئوروفیل سیانامید
۴۷۱۰-۲-۲- سنتز دوتایی (دیمر) لیگاند ۶و۲- دی کلرو- ۴- نیترو فیل سیانامید
۴۸۳-۲-۳-طریقه سنتز کمپلکس های منگنز (II) با لیگاندهای فیل سیانامید
۴۸۱-۳-۲- سنتز کمپلکس ترانس- (تترامتانول)- بیس (۴- نیترو فیل سیانامید) منگنز (II)
۴۸۲-۳-۲- سنتز کمپلکس ترانس- (تترامتانول)- بیس (۴- برموفیل سیانامید) منگنز (II)
۴۹۳-۳-۲- سنتز کمپلکس ترانس- (تترامتانول)- بیس (۴- کلروفیل سیانامید) منگنز (II)
۴۹۴-۳-۲- سنتز کمپلکس ترانس- (تترامتانول)- بیس (۴- فلوئوروفیل سیانامید) منگنز (II)
۵۰۴-۲- کارهای تکمیلی
۵۰۱-۴-۲- سنتز کمپلکس بیس (۴- نیترو فیل سیانامید) بیس (۱ و ۱۰- فنانترو لین) منگنز (II)
۵۱۲-۴-۲- سنتز کمپلکس بیس (۲ و ۲' بی پیریدین) بیس (۴- نیترو فیل سیانامید) منگنز (II)

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۵۲۱-۳- مقدمه
۵۲۲-۳- بررسی طیف ارتعاشی
۵۲۱-۲-۳- طیف ارتعاشی لیگاندهای فیل سیانامید در حالت آزاد
۶۰۲-۲-۳- بررسی طیف ارتعاشی کمپلکس های منگنز (II)- فیل سیانامید
۶۵۳-۲-۳- بررسی طیف ارتعاشی کمپلکس بیس (۴- نیترو فیل سیانامید) بیس (۱ و ۱۰- فنانترو لین) منگنز (II)
۶۷۴-۲-۳- بررسی طیف ارتعاشی کمپلکس بیس (۲ و ۲' بی پیریدین) بیس (۴- نیترو فیل سیانامید) منگنز (II)
۶۹۳-۳- بررسی طیف جذب الکترونی
۷۰۱-۳-۳- بررسی طیف جذب الکترونی لیگاندهای فیل سیانامید
۷۵۲-۳-۳- طیف جذب الکترونی کمپلکس های منگنز (II) با لیگاندهای فیل سیانامید
۲-۳-۳- الف- بررسی طیف جذب الکترونی کمپلکس ترانس- تترامتانول- بیس (۴- نیترو فیل سیانامید)
۷۵ منگنز (II)
۷۷۲-۳-۳- ب- بررسی طیف جذب الکترونی کمپلکس ترانس- تترامتانول- بیس (۴- برموفیل سیانامید) منگنز (II)
۷۹۲-۳-۳- ج- بررسی طیف جذب الکترونی کمپلکس ترانس- تترامتانول- بیس (۴- کلروفیل سیانامید) منگنز (II) ...

۳-۲-۳-د- بررسی طیف جذب الکترونی کمپلکس ترانس- تترا متانول- بیس- (۴- فلوروفنیل سیانامید)

۸۱ منگنز (II)

۸۳ ۳-۴- بررسی ساختار بلوری کمپلکس $[Mn(4-NO_2-pcyd)_2(CH_3OH)_4]$

۸۵ ۳-۴-۱- بررسی سیستم بلوری مونوکلینیک کمپلکس

۸۶ ۳-۴-۲- بررسی ساختاری پیشنهادی برای کمپلکس

۸۹ ۳-۵- نتیجه گیری

۹۰ ۳-۶- آینده نگری

فصل ضمیمه : اطلاعات تکمیلی

۱۰۰ منابع

۱۰۵ چکیده انگلیسی

چکیده

در این پایان نامه، لیگاندهای ۴- نیتروفنیل سیانامید، ۴- برموفنیل سیانامید، ۴- کلروفنیل سیانامید و ۴- فلوروئوفنیل سیانامید با استفاده مشتقات آنیلینی آنها به روش تیواوره (کلاسیک) سنتز شدند. سپس کمپلکس های منگنز (II) با لیگاندهای ۴- نیتروئوفنیل سیانامید، ۴- برموفنیل سیانامید، ۴- کلروفنیل سیانامید و ۴- فلوروئوفنیل سیانامید سنتز و شناسایی شدند.

شیمی کوئوردیناسیون لیگاندهای فنیل سیانامید از لحاظ الکترونی مهم تر از شبه هالیدهایی مانند آزید یا تیوسیانات می باشد. اتصال حلقه فنیل به گروه سیانامید امتیاز خاصی برای فنیل سیانامیدها است که در لیگاندهای آزید یا تیوسیانات وجود ندارد. این اتصال، باعث ایجاد یک سیستم π پیوسته شده که موجب می شود این لیگاند خصلت π دهندگی بسیار قوی را داشته باشد و شرایطی را فراهم آورد تا یون فلز بتواند با این سیستم π آلی، جفت شود. کوئوردینه شدن مشتقات فنیل سیانامیدها به یون فلز از طریق دوسر نیتریلی و آمینی NCN صورت می گیرد. هر چند که تاکنون به دلیل ازدحام فضایی نیتروژن آمینی توسط حلقه فنیل، کوئوردینه شدن تنها از طریق نیتروژن نیتریلی مشاهده شده است.

کمپلکس های تهیه شده، بر خلاف انتظار پلیمری نبوده و به صورت هشت وجهی می باشند که دو موقعیت ترانس آن با دو لیگاند فنیل سیانامید و چهار موضع دیگر به وسیله مولکولهای متانول اشغال می شوند. این کمپلکس ها به راحتی در متانول حل می شوند. لیگاندهای فنیل سیانامید با استخلاف در موقعیت پارا و کمپلکس های آنها به کمک تکنیک های طیف سنجی IR و UV-vis، شناسایی شدند. کمپلکس $[Mn(4-NO_2\text{ pcyd})_2(CH_3OH)_4]$ توسط پراش پرتو X تعیین ساختار شد.

در مرحله کارهای تکمیلی ساخت کمپلکس هایی جدید با ایده جایگزینی چهار مولکول متانول با لیگاندهای دودندانه دارای اثر همچون او ۱-فنانترولین و او ۲- بی پیریدین مورد توجه قرار گرفت.

کلمات کلیدی: لیگاندهای فنیل سیانامید، روش تیواوره، مشتقات آنیلین، سیستم π پیوسته، نیتروژن نیتریلی، پراش او ۱-فنانترولین، او ۲- بی پیریدین

فصل اول

مقدمه

۱-۱ ترکیبات کوئوردیناسیون

ترکیبات کوئوردیناسیون یا کمپلکس ها به موادی گفته می شود که لیگاندها حداقل یک یا چند جفت الکترون را به وسیله اشتراک یک جانه یعنی داتیو^۱ در اختیار اتم مرکزی قرار دهند. در ساختار کمپلکس ، اتم مرکزی یک فلز واسطه است (مانند : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ، $[\text{CrO}_4]^{2-}$ ، $[\text{FeF}_6]^{3-}$ و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$).

نخستین ترکیب کوئوردیناسیون در آغاز سده هجدهم به نام آهن (III) پتاسیم هگزا سیانو فرات (II) که به آبی پروس مشهور است توسط دیزباخ^۲ کشف شد. پس از آن در سال ۱۷۹۸ ، هگزا آمین کبالت (III) توسط تاسرت^۳ سنتز شد . این ترکیب با دارا بودن خواص منحصر به فرد، علاقه و توجه دانشمندان زیادی را به خود جلب کرد و باعث شد محققان زیادی برای ساخت کمپلکس های مشابه آن فعالیت کنند.

در طی ۱۰۰ سال بعد از آن کمپلکس های دیگری نیز کشف و مورد مطالعه قرار گرفتند. فرضیه ها و نظریه های متعددی برای توجیه ساختار کمپلکس ها ارائه شده است که دو نمونه در ادامه می آید.

1-Dative
2-Diesbach
3-Tassaert

۱-۱-۱- نظریه زنجیری بلامسترند^۱ - یورگنسن^۲

نخستین نظریه قابل بررسی در مورد ساختار و ویژگی های ترکیب های کوئوردیناسیون توسط دو دانشمند سوئدی به نامهای بلامسترند و یورگنسن مطرح و نظریه زنجیری^۳ نامیده شد. این نظریه بر اساس تکامل نظریه ساختاری ترکیب های آلی، مفهوم چهارطرفیتی بودن کربن و تشکیل زنجیرهای کربن-کربن در ترکیب های آلی شکل گرفته است. بعدها یورگنسن نشان داد که نظریه زنجیری او و بلامسترند نمی تواند درست باشد.

۱-۱-۲- نظریه کوئوردیناسیون ورنر

آلفرد ورنر^۴، استاد دانشگاه زوریخ و برنده جایزه نوبل، زمانی که فقط ۲۶ سال داشت، توانست چگونگی تشکیل و ساختار کمپلکس ها و ویژگیهای آنها را روشن کند. به همین خاطر جایزه نوبل در سال ۱۹۱۳ در رشته شیمی به وی تعلق گرفت.

نظریه وی به نظریه کوئوردیناسیون ورنر معروف است. این نظریه یک اصل مهم در شیمی معدنی و درک جدیدی از مفهوم ظرفیت است و اساس اطلاعات امروزی ما از شیمی ترکیب های کوئوردیناسیون فلزات واسطه است. وی برای بررسی و مطالعه کمپلکس ها از دو روش تجزیه رسوبی و رسانایی سنجی استفاده کرد.^[۱]

۱-۲- پیوند در ترکیبات کوئوردیناسیون

مطالعات ورنر و سایر دانشمندان به این فکر منتهی شد که لیگاندها گروههایی هستند که می توانند به نحوی به یون های فلز یا پذیرنده های دیگر، زوج الکترون داده و از این طریق پیوند تشکیل بدهند. نحوه تشکیل پیوند در کمپلکس ها توسط لینوس پائولینگ بسط داده شده، به صورت نظریه پیوند ظرفیت (VBT)^۵ مربوط به پیوند فلز-لیگاند تکامل یافت. تا مدتها این نظریه مورد استفاده قرار گرفت تا اینکه در سال ۱۹۵۰ نظریه مذکور به وسیله نظریه میدان لیگاند تکمیل گردید که این نظریه نیز خود از نظریه میدان بلور نتیجه می شود. در نظریه میدان بلور اثر متقابل بین یون فلز و لیگاند به صورت یک مسئله کاملاً الکترواستاتیک بحث می شود. در مقابل می توان اثر متقابل فلز-لیگاند را بر اساس نظریه اوربیتال مولکولی (MO) که بر همپوشانی اوربیتال های

1-Blamstrand

2-Jorgenson

3-Chain Theory

4-Alfred Werner

5-Valence Bond Theory

لیگاند و فلز استوار است ، توصیف کرد. نظریه اوربیتال مولکولی کاملترین نظریه ای است که برای بررسی ساختار الکترونی کمپلکس ها به کار می رود.

امروزه مدلی بنام مدل همپوشانی زاویه ای (AOM) از آن نتیجه شده که محاسبات پیچیده در نظریه اوربیتال مولکولی را به شکل ساده و روان درآورده است. در ادامه هریک از این نظریه ها را به اختصار اشاره می کنیم [۲].

۱-۲-۱- نظریه پیوند ظرفیت (VBT)

در طی سالهای ۱۹۲۰ تا ۱۹۴۰ سطوح انرژی اوربیتالهای اتمی و مولکولی به وسیله نظریه مکانیک موجی توجیه و تفسیر شد. هیتلر^۱ و لندن^۲ در سال ۱۹۲۷ نظریه پیوند ظرفیت را مطرح کردند. این نظریه توسط پائولینگ^۳ در سال ۱۹۳۱ گسترش پیدا کرد و به نام وی معروف شد.

در این نظریه همپوشانی اوربیتالهای اتمی مناسب به ویژه اوربیتالهای هیبریدی و قرار گرفتن جفت الکترونها پیوندی در بین هسته ها مورد توجه واقع شده است. این نظریه بیشتر در مورد ترکیب های عنصرهای غیر واسطه به ویژه عنصرهای سبکتر مطرح بوده و هست ، ولی پائولینگ این نظریه را به ترکیب های کوئوردیناسیون فلزهای واسطه نیز تعمیم داد. وی تفاوت ویژگی های مغناطیسی این ترکیب ها را که در هیبرید شدن اوربیتالهای 3d و 4d وجود دارد ، به کمک نظریه پیوند ظرفیت تبیین کرد.

بر اساس این نظریه در تشکیل یک کمپلکس ، وجود فلز ضروری به نظر می رسد. در اینجا ، فلز یا یون فلز به عنوان یک اسید لوئیس^۴ و لیگاندها به عنوان باز لوئیس عمل می کنند. یعنی لیگاند جفت الکترون ناپیوندی خود را از طریق پیوند کوئوردیناسی (یا پیوند داتیو) در اختیار فلز یا یون فلز (اتم یا یون مرکزی) قرار می دهند. این نظریه با وجود اینکه شکل مولکول ها را به خوبی توجیه می کند. ولی در زمینه انتقال های الکترونی و رنگ ترکیبات تفسیر معقولی را ارائه نمی دهد [۳].

۱-۲-۲- نظریه میدان بلور^۵ (CFT)

یکی از نظریه هایی که برای بررسی کمپلکس های فلز های واسطه مورد استفاده قرار می گیرد ، نظریه میدان بلور است. در این نظریه ، لیگاندها به صورت بار ها یا دوقطبی های نقطه ای در نظر گرفته می شوند و تنها نیرویی که بین لیگاندها و اتم یا یون مرکزی وجود دارد، نیروی الکترو استاتیک است. از این رو ، پیوند بین فلز و لیگاندها صد در

1-Heitler

2 - London

3 - Pauling

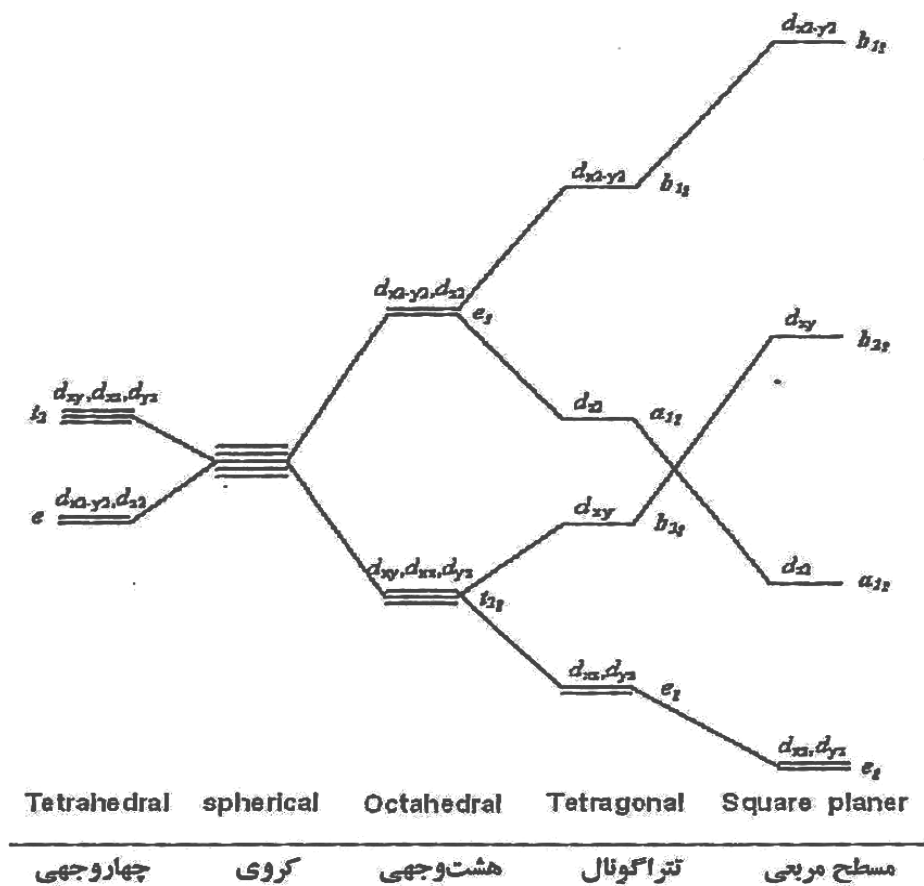
4- Lewis Acid

5 - Crystal Field Theory

صد یونی است. در اینجا هم ترازوی اوربیتال های d اتم مرکزی تغییر می کند که به شکافته شدن تراز d موسوم است [۲۴].

این نظریه نخستین بار توسط دو فیزیکدان به نامهای بت^۱ و ون ولک^۲ برای توجیه رنگ و خواص مغناطیسی جامدهای بلوری توسعه یافت [۵].

هر چند که نظریه اوربیتال مولکولی در حال جایگزینی با این نظریه است، ولی به دلیل اینکه نظریه میدان بلور از نظر مفهومی بسیار ساده است، بهترین راه دستیابی به شیمی کوئوردیناسیون مدرن است، با وجودی که اشکالات عمده این نظریه نادیده گرفتن ماهیت کووالانسی نسبی پیوندهای فلز- لیگاند می باشد.



شکل (۱-۱): شکافتگی پنج اوربیتال d اتم مرکزی در کمپلکس ها با ساختارهای متفاوت

1-Bethe
2- Van Vleck

۱-۲-۳- نظریه میدان لیگاند^۱ (LFT)

در نظریه میدان بلور، فلز با لیگاندها برهمکنش خالص الکترواستاتیکی دارد که چندان قابل قبول نیست و برای توافق نتایج تجربی و تئوری، نظریه میدان بلور باید تصحیح شود. نظریه میدان لیگاند از تصحیح نظریه بلور نتیجه می شود که در آن همپوشانی بین لیگاند و فلز به طور جزئی صورت می گیرد. در نتیجه میزان شکافتگی اوربیتال های d به میزان برهمکنش فلز- لیگاند با در نظر گرفتن پیوند کووالانسی بستگی خواهد داشت. میزان شکافتگی در یک میدان هشت وجهی از حاصلضرب سهم لیگاند و فلز مشخص می شود [۶].

۱-۲-۴- نظریه اوربیتال مولکولی^۲ (MOT)

این نظریه اولین بار توسط هوند در سال ۱۹۲۸ و مولیکن در سال ۱۹۳۱ برای توجیه پیوند بین اتمها و تشکیل ترکیب های شیمیایی بر اساس مدل موجی اتم ارائه شد. پذیرش واقعیت همپوشانی اوربیتال های اتم مرکزی با اوربیتال های لیگاند، امری اجتناب ناپذیر است. نظریه اوربیتال مولکولی، چگونگی این همپوشانی و تشکیل پیوند اتم مرکزی و لیگاند را به طور واقع بینانه تری نشان می دهد. زیرا بر اساس آن افزون بر همپوشانی اوربیتال های اتم مرکزی با لیگاندها، ماهیت الکترواستاتیکی میدان بلور و تاثیر آن بر اوربیتال های اتم مرکزی به ویژه اوربیتال هایی که در تشکیل پیوند سیگما شرکت ندارند، را می توان به خوبی مجسم کرد [۷].

نظریه اوربیتال مولکولی کاملترین و واضح ترین نظریه در بررسی ساختاری ترکیبات کوئوردیناسیون است که براساس آن اوربیتالهای اتمی از طریق تشکیل ترکیبات خطی منطبق با تقارن (SALC)، اوربیتالهای مولکولی را به وجود می آورند. شرایط لازم برای تشکیل این اوربیتالها عبارتند از:

- همگونی در تقارن اوربیتالها به گونه ای که نواحی دارای علائم یکسان همپوشانی کنند.
- نزدیکی انرژی اوربیتالهای اتم هایی که با یکدیگر پیوند می دهند.
- پایین تر بودن انرژی کل الکترون ها در اوربیتال های مولکولی از انرژی کل الکترونها در اوربیتال های اتمی اولیه [۸ و ۹].

۱-۲-۵- مدل همپوشانی زاویه ای^۳

این مدل یا در حقیقت این روش، یک تقریب برای بدست آوردن تصویری روشن از اوربیتال مولکولی است. این روش تمام خصوصیات برهمکنش های لیگاند- فلزی را ارائه می دهد، که برای درک انرژی، ساختار، ویژگیهای

1-Ligand Field Theory
2-Molecular Orbital Theory
3-Angular Overlap Model

مغناطیسی، رنگ کمپلکس و پیش بینی در مورد انجام واکنش های گرمایی و فتوشیمیایی لازم است. این مدل در واقع جنبه کمی نظریه اوربیتال مولکولی را معرفی می کند [۱۰ و ۱۱] و توجه آن به برهمکنش اوربیتال های nd لایه ظرفیت فلز و اوربیتالهای مربوط به اتم های دهنده لیگاند معطوف است.

در این روش سه کمیت e_{σ} ، e_{π} و e_{δ} معرفی می شوند که به ترتیب علامت هایی برای مقادیر انرژی مربوط به برهمکنش های σ ، π و δ هستند و هر یک مشخصه ای از نوع فلز و لیگاند متصل به آن می باشند. نکته بسیار اساسی در این نظریه نحوه قرار گیری لیگاندها در اطراف فلز مرکزی است. در این مدل فاصله لیگاند تا فلز (طول پیوند)، تقارن کمپلکس (نحوه قرار گیری لیگاندها در اطراف فلز مرکزی) ، نوع لیگاند (تنها σ دهنده ، σ دهنده و π دهنده، σ دهنده و π گیرنده) همگی نقش های اساسی در تفسیر خصوصیات مختلف کمپلکس دارند. ضرایب عددی پارامترهای AOM موجود است [۹]. با جمع مقادیر حاصل از برهمکنش تمام لیگاندها با هر اوربیتال d مقدار کلی انرژی آن اوربیتال بدست می آید.

۳-۱- طیف های جذب الکترونی کمپلکس های عناصر واسطه

بررسی طیف های الکترونی ترکیبات کوئوردیناسیون، در درک بیشتر و بهتر ساختار الکترونی و تشکیل پیوند در آن ها نقش اساسی را بر عهده دارند [۱۲]. یکی از نشانه های اهمیت طیف های الکترونی کمپلکس های فلزات واسطه ، گستره وسیع رنگ های در آنها است. خواص طیفی به تفاوت حالت پایه و برانگیخته مولکول ها مربوط می شود. با کمک طیف های الکترونی می توان سطوح انرژی کمپلکس ها را مطالعه کرد [۱۳ و ۱۴]. به طور کلی طیف های الکترونی از انتقالات الکترونی زیر ناشی می شوند :

۱-۳-۱- انتقال های الکترونی درون لیگاند

این نوع انتقال ها، با انتقال الکترون از یک اوربیتال در لیگاند به اوربیتال دیگر در همان لیگاند صورت می گیرد. در طیف الکترونی برخی از لیگاندها که شامل مولکولهای غیراشباع دارای ساختار مزدوج هستند و یا لیگاندهایی نظیر تیوسیانات ، آمین ها ، نیترات و نیتريت ، این انتقال ها به صورت جذب قوی در ناحیه فرابنفش ظاهر می شود. از این رو کمتر تحت تاثیر کوئوردینه شدن لیگاند به فلز قرار می گیرند. این انتقال ها شامل $n \rightarrow \sigma^*$ در آب ، الکل و آمین هایی که الکترون های غیر پیوندی دارند، $n \rightarrow \pi^*$ در آلدئیدها و کتون ها که عامل کربونیل دارای زوج الکترون غیر پیوندی و پیوند π هستند و $\pi \rightarrow \pi^*$ در ترکیبات آروماتیک با پیوند های دوگانه و سه گانه می شوند [۱۲].

۱-۳-۲- انتقال های الکترونی یون مخالف

طیف برخی از یون های مخالفی که برای خنثی کردن کمپلکسهای یونی به کار می رود، دارای نوارهای جذبی نزدیک به انتقال های $d \rightarrow d$ می باشند. بنابراین بهتر است از یون های مخالفی استفاده شود که در ناحیه مرئی جذب نداشته باشند و در تشخیص انتقال $d \rightarrow d$ مشکل ایجاد نکنند [۱۴].

به این ترتیب کاتیون هایی مانند n -تتراپوتیل آمونیوم بروماید و آنیون های ساده ای مانند سولفات و پرکلرات که در ناحیه مرئی و یا فرابنفش جذب ندارند، برای کمپلکس ها گزینه مناسبی می باشند [۱۳].

۱-۳-۳- انتقال های الکترونی انتقال بار

این نوع انتقال های الکترونی دارای شدت بسیار زیادی هستند ($\epsilon > 10^4$) و بیشتر در ناحیه فرابنفش ظاهر می شوند، اما گاهی ادامه آن ها در ناحیه مرئی به چشم می خورد که با انتقال های $d \rightarrow d$ تداخل می کنند.

انتقال های الکترونی انتقال بار بین دو اوربیتال که یکی بیشتر خصلت فلز و دیگری بیشتر خصلت لیگاند دارد، صورت می گیرد. دو نوع از این انتقالات که معروفند، عبارتند از:

انتقال های $MLCT^1$: این انتقال ها زمانی رخ می دهند که فلز مرکزی به کاهش دادن بار الکتریکی منفی خود و انتقال آن به لیگاند ها، تمایل داشته باشد. هر قدر تمایل فلز به از دست دادن بار الکتریکی و تمایل لیگاند به دریافت بار بیشتر باشد، انرژی این انتقال کمتر است.

انتقال های $LMCT^2$: که انتقال الکترون از اوربیتال مولکولی ناپیوندی یا ضد پیوندی که بیشتر روی لیگاند مستقر می باشند (π و σ)، به اوربیتال مولکولی ناپیوندی یا ضد پیوندی که بیشتر روی اتم فلز مرکزی مستقر است، را شامل می شود [۱۵].

۱-۳-۴- انتقال های الکترونی میدان لیگاند

این انتقال ها ناشی از انتقال های الکترونی بین اوربیتال های فلز در یک کمپلکس ناشی می شوند و به طور معمول عامل رنگ در کمپلکسها به شمار می آیند. نوار های جذبی مربوط به این انتقال ها خیلی ضعیف هستند و گاهی به علت قواعد گزینش الکترونی شدت بسیار کمی دارند. این انتقال ها در ناحیه ای از تابش های الکترومغناطیس که زیر قرمز نزدیک تا فرابنفش را دربرمی گیرد، ممکن است رخ دهند. براساس نظریه میدان بلور جهش های الکترونی $d \rightarrow d$ درون اتم مرکزی انجام می گیرد و تعداد نوارهای جذبی و انرژی آن ها تنها از روی تعداد الکترون های d ، قدرت و تقارن میدان بلور معین می شود [۱۶].

۴-۱- شیمی کوئوردیناسیون منگنز

۴-۱-۱- معرفی و تاریخچه

شیمی کوئوردیناسیون گسترده منگنز با بررسی بسیار خوب شیمی کوئوردیناسیون پایه ای این عنصر آغاز شده است و بیشتر این تحقیقات بر اساس اطلاعات شیمی منگنز تا آن زمان بوده است. یکی از دلایل اصلی پیشرفت شیمی کوئوردیناسیون منگنز، تحقیقات پیشین در زمینه کمپلکسهای کلاستری است که موجب توسعه سریع شیمی کوئوردیناسیون منگنز با خواص مغناطیسی جدید و تلاشهایی جهت مدل سازی عوامل متالوآنزیمی منگنز است. کشف کاتالیست های اپوکسایش انتخابگر منگنز، شیمی کوئوردیناسیون منگنز را در جهت پیدا کردن کاتالیست های انانتیویژه با انتخابگری بالا، به طور فزاینده ای گسترش داده است.

در تحقیقات زیادی منگنز در حالات اکسایش مختلفی همچون Mn(IV)، Mn(V)، Mn(VI)، Mn(VII)، Mn(I)، Mn(II)، Mn(III) آمده است و می تواند انواع اعداد کوئوردیناسیون را با لیگاندهای ماکروسیکل، کی لیت حلقوی و غیر حلقوی تشکیل دهد که اکثراً پراسپین هستند.

در ادامه حالت اکسایش منگنز (II) با انواع لیگاندهای ماکروسیکل و سپس لیگاندهای دوسردندانه فنیل سیانامید و لیگاند کی لیت فنانترولین و ۲و ۲- بی پیریدین مورد بررسی قرار می گیرد.

۴-۱-۲- منگنز (II) با آرایش d^5

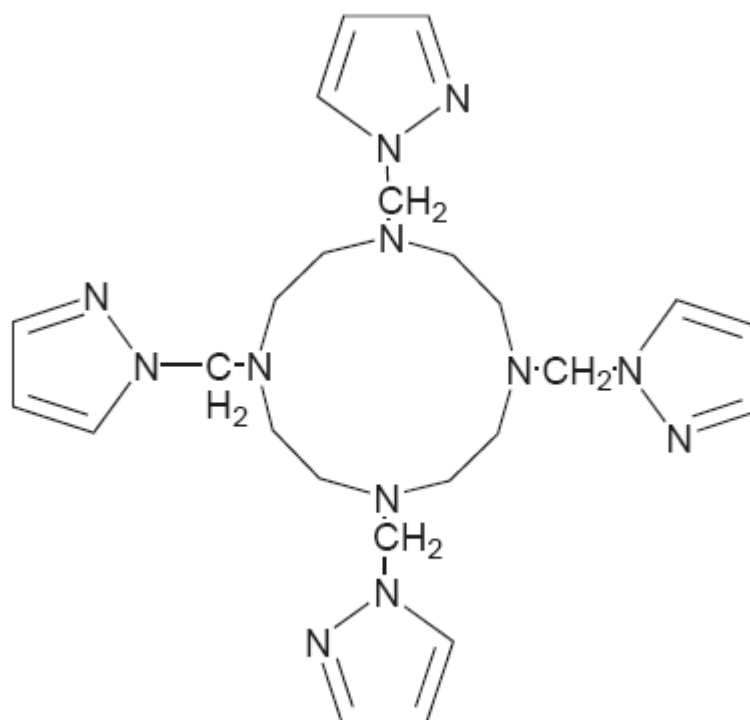
آرایش d^5 ، موردی منحصر به فرد است که خودش همتای حفره ای (مکانیسم حفره ای) خود است و در صورت پراسپین بودن، فقط یک حالت شش تایی ${}^6A_{1g}$ وجود دارد. از این رو، جهش مجاز از نظر اسپین وجود ندارد. نمکهای Mn^{2+} به علت غیر مجاز بودن جهشهای الکترونی از نظر اسپین، بسیار کم رنگ اند. جهشهای ضعیف غیر مجاز از نظر اسپین که انتظار می رود، جهش به حالتی چهار تایی اند. (برای مثال $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$.) چون اسپین دو الکترون باید تغییر کند تا حالتی با چندگانگی کمتر بدهد، احتمال انجام این جهشها کم است.

به دلیل اینکه انرژی جفت شدن برای d^5 زیاد است، بیشتر کمپلکسهای پراسپین برای Mn^{2+} وجود دارد. زیرا، به علت بار کم روی یون فلز، مقدار Dq کم است. بر اساس انرژی پایداری میدان لیگاند، آرایش هشت وجهی برای d^5 پراسپین اهمیت کمی دارد. چون برای هیچ آرایش هندسی در مورد d^5 ، انرژی پایداری میدان لیگاند وجود ندارد. (LFSE=0) در نتیجه، هرگاه فاکتورهایی مانند دافعه لیگاند- لیگاند اهمیت داشته باشد، کمپلکسهای چهار وجهی مانند $[MnCl_4]^{2-}$ تشکیل می شود [۱۷].

۱-۴-۳- حالت اکسایش منگنز (II) با لیگاند های ماکروسیکل دهنده نیتروژن

از اوایل دهه ۱۹۸۰ شمار زیادی از مطالعات کوئوردیناسیون منگنز (II) با انواع لیگاندهای ماکروسیکل سنتزی به ویژه ماکروسیکل های دهنده نیتروژن معطوف شد. ماکروسیکل هایی که شامل انواع چهاردندانه، پنج دندانه، شش دندانه، هشت دندانه و گونه های متعدد دیگری بودند و کمپلکس های با ارزشی را با منگنز (II) با حالت های هندسی مختلف ارائه دادند.

برای مثال، لیگاند هشت دندانه ۱۰و۷و۴و۱-تترا آزاسیکلودودکان (پیرازول-۱-ایل متیل)-۱۰و۷و۴و۱-تترا آزاسیکلودودکان (L) با منگنز (II) کمپلکس $[MnL][PF_6].Me_2CO$ را می دهد [۱۸]. ساختار بلورین کمپلکس ذکر شده نشان داد که لیگاند از طریق هشت دندانه به فلز مرکزی کوئوردینه می شود.



شکل (۱-۲): لیگاند هشت دندانه ۱۰و۷و۴و۱-تتراکس (پیرازول-۱-ایل متیل)-۱۰و۷و۴و۱-تترا آزاسیکلودودکان [۱۹]

مشقات ماکروسیکلی پلیمری این دسته کاربرد های تجزیه ای دارند. برای مثال ، پلیمر غیر متحرک ماکروسیکلی وینیل بنزیل تترا آزا ۱ و ۴ و ۸ و ۱۱-سیکلوتترادکان در تعیین میزان مقادیر منگنز در آب دریا مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۹].