



دانشگاه سیستان و بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش شیمی معدنی

عنوان:

مطالعه تئوری لیگاندهای ۶- متیل بی پیریدین و [۵,۲,۱] تیادیازولو [f-۴,۳]-۱,۱-فنانترولین و کمپلکس
دی اکوادیل کلرو ۶- متیل بی پیریدین و انادیم (II)

استاد راهنما:

دکتر حمیده سراوانی

استاد مشاور:

دکتر نورالله حاضری

تحقیق و نگارش:

مهران دهواری

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

مهرماه ۱۳۹۲

این پایان نامه با موضوع مطالعه تئوری لیگاندهای ۶- متیل بی پیریدین و [۳,۲,۱] تیادیازولو [۴-۳-f]-۱,۱-۱۰- فنانترولین و کمپلکس دی اکوا دی کلرو ۶- متیل بی پیریدین قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی توسط دانشجو مهران دهواری با راهنمایی دکتر حمیده سراوانی تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

(نام و امضاء دانشجو)

این پایان نامه ۶ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۱۳۹۲/۶/۳۱ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:	دکتر حمیده سراوانی	
استاد مشاور:	دکتر نورالله حاضری	
داور ۱:	دکتر علیرضا رضوانی	
داور ۲:	دکتر نیلوفر اکبرزاده تربتی	

نماینده تحصیلات تکمیلی:



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب مهران دهواری تعهد می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: مهران دهواری

امضاء

سپاس و ستایش مر خدای را جل و جلاله که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درخشان . آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف، خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.

تقدیم به :

پدر و مادرم که بی ریاترین عشق را نثارم کردند .

همسرم پناه خستگیم و امید بودنم.

سپاسگزاری :

الهی مرا مدد کن تا دانش اندکم نه نردبانی باشد برای فزونی تکبر و غرور، نه حلقه ای برای اسارت و نه دست مایه ای برای تجارت، بلکه گامی باشد برای تجلیل از تو و متعالی ساختن زندگی خود و دیگران .

حال که توفیق جمع آوری و تهیه این مجموعه را یافته ام بر خود واجب می دانم از تمامی عزیزانی که در طی انجام این پژوهش از راهنمایی و یاری شان بهره مند گشته ام تشکر و قدردانی کنم و برای ایشان از درگاه پروردگار مهربان آرزوی سعادت و پیروزی نمایم .

از استاد راهنمای ارجمندم سرکار خانم دکتر حمیده سراوانی که در تمامی مراحل این پایان نامه رهنمودها و نظریات ارزنده ایشان شامل حال اینجانب شده است، کمال تشکر و قدردانی را دارم .

از اساتید گرامی و ارجمندم سرکار خانم دکتر نیلوفر اکبرزاده و که همواره مرا مورد لطف خویش قرار دادند، صمیمانه سپاسگزارم .

از استاد مشاور گرامی ام جناب آقای دکتر حاضری کمال سپاسگزاری و تشکر را دارم .

از دوستان عزیزم آقای مرتضی زینلی و مهدی حسین بر، آرمان ایرندگان، یاسین زاددهش سلحشور، احمد دهواری، الیاس ملازهی، که در این مدت کمک زیادی به من کردند بسیار متشکرم .

و در پایان لازم می دانم از کلیه عزیزانی که در این مدت افتخار آشنایی و مصاحبت با آنها را داشته ام، همکلاسی ها و دوستان عزیزم کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم .

چکیده :

در این تحقیق ساختار لیگاند های ۶-متیل بی پیریدین و [۳,۲,۱] تیادیازولو [۴,۳-f]-۱,۱۰-فنانترولین و کمپلکس دی اکوا دی کلرو ۶-متیل بی پیریدین وانادیم (II) با نرم افزار Gaussview مدل سازی شدند و سپس محاسبات فرکانسی و طیف NMR با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ با کلمه های کلیدی freq برای محاسبات فرکانسی و nmr=spinnspin برای محاسبات NMR انجام شد. مجموعه پایه های استفاده شده برای لیگاند [۵,۲,۱] تیادیازولو [۴,۳-f]-۱,۱۰-فنانترولین و hf 6-31++(d,p) و برای لیگاند ۶-متیل بی پیریدین b3lyp/6-31+g(d) و برای کمپلکس دی اکوا دی کلرو ۶-متیل بی پیریدین وانادیم (II) از روش DFT و مجموعه پایه ی LANL2DZ و b3lyp/6-31+g(d) استفاده شد. و سپس نتایج حاصل از محاسبات فرکانسی و NMR تحلیل و بررسی شد.

کلمات کلیدی: [1,2,5]-thiadiazolo[3,4-f]-[1,10]-phenanthrolineiron. 6-methyl bipyridin
، DFT، hf 6-31++(d,p)، b3lyp/6-31+g(d)، nmr=spinnspin، freq، [V(6-mbpy)(H₂O)₂Cl₂]

فهرست مطالب

فصل اول	۱
شیمی لیگاندها و فلزات	۱
و شیمی نظری	۱
۲-۱- خواص عمومی عناصر واسطه	۳
۱-۲-۱- اندازه شعاعهای اتمی و کووالانسی	۳
۳-۱- شیمی کوئوردیناسیون	۴
۴-۱- کمپلکسهای دوهسته‌ای	۵
۵-۱- بررسی لیگاندها	۵
۱-۵-۱- تعریف لیگاند	۵
۲-۵-۱- سایت های فعال در لیگاند	۶
۳-۵-۱- قدرت لیگاند	۶
۴-۵-۱- نظریه میدان لیگاند	۶
۱-۴-۵-۱- تعیین ساختار ترکیبات کمپلکس طبق نظریه میدان لیگاند	۶
۵-۵-۱- اثر قدرت لیگاند در ساختار ترکیبات کمپلکس	۷
۶-۱- لیگاند پلساز	۷
۷-۱- تاریخچه وانادیم	۷
۸-۱- ایزوتوپ های وانادیم	۷
۹-۱- شیمی وانادیم	۸
۱۰-۱- ترکیبات وانادیم	۹
۱-۱۰-۱- ترکیبات دوتایی	۹
۱-۱۰-۱- هالیدها	۹
۲-۱-۱۰-۱- اکسید وانادیم (V)	۱۰
۲-۱۰-۱- یونهای اکسو وانادیم و کمپلکسهای آن	۱۰
۳-۱۰-۱- یون و کمپلکسهای اکوئوانادیم (III)	۱۲
۴-۱۰-۱- وانادیم (II)	۱۲
۱۱-۱- انواعی از کمپلکس های سنتز شده با وانادیم	۱۲
شکل ۱-۱. ساختار کمپلکس $V(acac)_2(phen)$ [$acac=acetylacetonato$]	۱۳
شکل ۱-۲. ساختار کمپلکس $\{VO_2(phen)(H_2O)_2\}O$	۱۳

۱۴-۱-۱۲-اعداد اکسایش	۱۴
۱۴-۱۳-نقش بیولوژیکی	۱۴
۱۴-۱-۱۴-اثرات وانادیم بر سلامتی انسان	۱۵
۱۵-۱-۱۵-اثرات زیست محیطی وانادیم	۱۵
۱۵-۱۶-کاربرد های وانادیم	۱۵
۱۶-۱-۱۷-اهمیت برهمکنش π بین یون های فلزی و لیگاند های هتروسیکل	۱۶
۱۶-۱۸-لیگاند های نیتروژن دار آروماتیک	۱۶
۱۷-۱-۱۷-شکل ۳-۱. ساختار لیگاند های ۲،۲-بی پیریدین، ۱،۱۰-فنانترولین	۱۷
۱۷-۱-۱۹-اطلاعات ساختاری لیگاند های کیلیت دهنده ی بی پیریدین و فنانترولین	۱۷
۱۹-۱-۱۹-شکل ۴-۱. ساختار های پیشنهادی برای پایداری کمپلکس های گروه هشتم	۱۹
۲۰-۱-۲۰-شکل ۵-۱. ساختار کمپلکس [Tb(acac) ₃ (TDZP)] [۳۵]	۲۰
۲۰-۱-۲۰-شکل ۶-۱. ساختار کمپلکس [Fe ₂ (μ -O)(L - His) ₂ (bpy) ₂](ClO ₄) ₂] [۳۶]	۲۰
۲۱-۱-۲۱-شیمی نظری	۲۱
۲۲-۱-۲۲-شیمی محاسباتی	۲۲
۲۴-۱-۲۲-۱-روشهای از اساس	۲۴
۲۵-۲-۲۲-۱-ساختار الکترونی	۲۵
۲۷-۳-۲۲-۱-دینامیک شیمیایی	۲۷
۲۸-۴-۲۲-۱-روشهای نیمه تجربی	۲۸
۲۸-۱-۴-۲۲-۱-ساختار الکترونی	۲۸
۲۹-۲-۴-۲۲-۱-مکانیک مولکولی	۲۹
۳۰-۵-۲۲-۱-بسته های نرم افزاری	۳۰
۳۱-۲۳-۱-هدف از انجام پروژه:	۳۱
۳۲-فصل دوم	۳۲
۳۲-بررسی خروجی محاسبات فرکانسی و مطالعه تئوری طیف های IR	۳۲
۳۳-۱-۱-مقدمه	۳۳
۳۳-۱-۱-۱-طیف سنجی زیر قرمز	۳۳
۳۴-۲-۱-ارتعاشات هماهنگ آهنگ و نا هماهنگ	۳۴
۳۴-شکل ۲-۱. جابجایی تعادلی دو جرم که توسط فنر به هم متصلند	۳۴
۳۵-شکل ۲-۲. دیاگرام مربوط به انرژی و فاصله برای یک نوسان هم آهنگ	۳۵

- ۳-۲- جذب ارتعاشات مولکولی- قواعد انتخابی ۳۶
- شکل ۳-۲. حالت ارتعاشی مربوط به حالت ارتعاشی نرمال در نوسان هم آهنگ ۳۶
- ۱-۳- ثابت نیرو ۳۷
- ۴-۲- ارتعاشات در مولکول های پلی اتمی ۳۷
- ۵-۲- موارد استفاده از طیف مادون قرمز ۳۸
- شکل ۴-۲. نواحی که در ماون قرمز ارتعاشی توسط انواع پیوند ها اشغال شده [۵۶]. ۳۹
- ۶-۲- معرفی و کاربرد نرم افزار محاسباتی گوسین ۳۹
- ۷-۲- مفاهیم اولیه: ۳۹
- ۱-۷-۲- انواع فایل های ورودی ۳۹
- ۲-۷-۲- دستورات گوسین ۴۰
- ۳-۷-۲- بررسی فایل خروجی (out) بهینه شده ۴۰
- ۴-۷-۲- Basisset ۴۰
- ۵-۷-۲- مشاهده ی اندازه و زوایای مولکول ۴۰
- ۶-۷-۲- فواصل بین اتم های مولکول ۴۰
- ۷-۷-۲- اندازه ی زاویه: ۴۱
- ۸-۷-۲- NetCharge ۴۱
- ۸-۲- روش محاسباتی : ۴۱
- ۸-۲- محاسبات IR برای لیگاند [1,2,5]-thiadiazolo[3,4-f]-[1,10]-phenanthrolineiron ۴۲
- ۱-۸-۲- بررسی فایل خروجی (out) بهینه شده برای لیگاند TDZP ۴۲
- شکل ۵-۲. ساختار بهینه شده ی لیگاند TDZP ۴۲
- ۲-۸-۲- طول پیوند ها در لیگاند [1,2,5]-thiadiazolo[3,4-f]-[1,10]-phenanthrolineiron ۴۲
- ۳-۸-۲- زوایای پیوند در لیگاند [1,2,5]-thiadiazolo[3,4-f]-[1,10]-phenanthrolineiron ۴۳
- ۴-۸-۲- خروجی محاسبات فرکانسی برای لیگاند TDZP ۴۴
- ۱-۴-۸-۲- اوربیتال های HOMO و LUMO ۴۶
- شکل ۶-۲ نمایش اوربیتال HOMO برای لیگاند TDZP از دو زاویه مختلف ۴۶
- شکل ۷-۲ نمایش اوربیتال LUMO برای لیگاند TDZP از دو زاویه مختلف ۴۷
- ۵-۸-۲- بررسی طیف ارتعاشی (IR) لیگاند TDZP ۴۷
- شکل ۶-۲. طیف IR و رامان لیگاند TDZP ۴۹
- ۹-۲- محاسبات IR برای لیگاند ۶-متیل بی پیریدین ۴۹

۴۹	۱-۹-۲- بررسی فایل خروجی (out) بهینه شده برای لیگاند ۶-متیل بی پیریدین
۵۰	شکل ۷-۲. ساختار بهینه شده ی لیگاند ۶- متیل بی پیریدین
۵۰	۲-۹-۲- طول پیوند های لیگاند ۶-متیل بی پیریدین
۵۱	۳-۹-۲- زوایای پیوند در لیگاند ۶-متیل بی پیریدین
۵۱	۴-۹-۲- خروجی محاسبات فرکانسی برای لیگاند ۶- متیل بی پیریدین
۵۲	۵-۹-۲- اوربیتال های HOMO و LUMO
۵۲	۶-۹-۲- بررسی طیف ارتعاشی (IR) لیگاند ۶-متیل بی پیریدین
۵۴	شکل ۸-۲. طیف IR لیگاند ۶- متیل بی پیریدین
۵۴	۱۰-۲- محاسبات IR برای کمپلکس [V(6-mbpy)(H ₂ O) ₂ Cl ₂]
۵۴	۱-۱۰-۲- بررسی فایل خروجی (out) بهینه شده برای کمپلکس [V(6-mbpy)(H ₂ O) ₂ Cl ₂]
۵۵	شکل ۹-۲. ساختار بهینه شده ی کمپلکس [V(6-mbpy)(H ₂ O) ₂ Cl ₂]
۵۵	۲-۱۰-۲- طول پیوند های کمپلکس [V(6-mbpy)(H ₂ O) ₂ Cl ₂]
۵۶	۳-۱۰-۲- زوایای پیوند در کمپلکس [V(6-mbpy)(H ₂ O) ₂ Cl ₂]
۵۷	۴-۱۰-۲- خروجی محاسبات فرکانسی برای کمپلکس [V(6-mbpy)(H ₂ O) ₂ Cl ₂]
۵۷	۵-۱۰-۲- بررسی طیف ارتعاشی IR کمپلکس [V(6-mbpy)(H ₂ O) ₂ Cl ₂]
۵۹	شکل ۱۰-۲. طیف IR کمپلکس [V(6-mbpy)(H ₂ O) ₂ Cl ₂]
۶۰	فصل سوم
	مطالعه تئوری طیفهای NMR لیگاندهای ۶-متیل بی پیریدین و [۳,۲,۱] تیادیازولو [f-۴,۳]-۱,۱-فنانترولین و کمپلکس دی اکوا دی کلرو-۶- متیل بی پیریدین وانادیم (II)
۶۰	و نتیجه گیری
۶۱	۳-۱. مقدمه:
۶۱	۳-۱-۱- تشدید مغناطیسی هسته ای (NMR)
۶۳	۳-۱-۱-۱- اثر متقابل بین اسپین هسته و یک میدان مغناطیسی
	شکل ۱-۳ (الف) سه جهت اسپین یک هسته با عدد کوانتومی اسپین ۱ I=، (ب) جهت دو قطبی مغناطیسی حاصل از آن، μ _Z ، در یک میدان مغناطیسی خارجی B _Z ، و (ج) سه تراز مجاز انرژی این هسته
۶۴	
۶۵	۳-۱-۲- مکانیسم جذب (رزونانس)
۶۶	شکل ۲-۳. فرایند رزونانس مغناطیسی هسته ای
۶۶	۳-۱-۳- جا به جایی شیمیایی
۶۶	شکل ۳-۳، آنیزوتروپی دیا مغناطیسی، اثر مانع دیامغناطیسی یک هسته بر اثر چرخش الکترون های ظرفیتی

- ۴-۱-۳- شکاف اسپین-اسپین ۶۷
- شکل ۳-۴ . دو مولکول متفاوت در محلول که جهت اسپین پروتونها در آنها فرق می کند ۶۸
- ۲-۳- روش محاسباتی : ۷۰
- ۳-۳- بحث و بررسی کارتتوری و تحلیل داده های بدست آمده TDZP ۷۰
- شکل ۳-۶ شماره اتمهای مربوط به لیگاند TDZP ۷۱
- ۴-۳- بحث و بررسی کارتتوری و تحلیل داده های بدست آمده برای لیگاند ۶-متیل بی پیریدین ۷۳
- شکل ۳-۷ . شماره اتمهای مربوط به لیگاند ۶-متیل بی پیریدین ۷۴
- شکل ۳-۸ . شماره اتمهای مربوط به کمپلکس $[V(6-mbpy)(H_2O)_2Cl_2]$ ۷۷
- ۶-۳- توزیع بار ۸۰
- شکل ۳-۹- نحوه ی توزیع بار بر روی اتم و جهت ممان دوقطبی برای لیگاند ۶-متیل بی پیریدین ۸۱
- شکل ۳-۱۰- نحوه ی توزیع بار بر روی اتم و جهت ممان دوقطبی برای لیگاند TDZP ۸۱
- ۶-۳- نتیجه گیری ۸۳
- ۸-۳- پیشنهادات برای مطالعات آینده ۸۳

فهرست جداول

جدول ۱-۱. ساختار بلوری عناصر واسطه ردیف اول.....	۳
جدول ۱-۲. مقایسه شعاع کووالانسی و فلزی عناصر واسطه در یک سری (A^0).....	۴
جدول ۱-۳. مقایسه اندازه شعاع کووالانسی گروههای IB و IIB بر حسب (A^0).....	۴
جدول ۱-۴. خواص وانادیم.....	۸
شکل ۱-۷. ساختار کمپلکس $[Fe(TDZP)_3]$ [۳۶].....	۲۱
جدول ۱-۵. توانایی تعدادی از نرم افزار های مورد استفاده در شیمی محاسباتی.....	۳۱
جدول ۱-۲. طول پیوند ها (\AA) در لیگاند TDZP.....	۴۳
جدول ۲-۲. زوایای پیوند ($^\circ$) در لیگاند TDZP.....	۴۳
جدول ۲-۳. فرکانس های ارتعاشی (cm^{-1}) لیگاند (TDZP).....	۴۷
جدول ۲-۴. طول پیوند ها (\AA) در لیگاند ۶-متیل بی پیریدین.....	۵۰
جدول ۲-۵. زوایای پیوند ($^\circ$) در لیگاند ۶-متیل بی پیریدین.....	۵۱
جدول ۲-۶. فرکانس های ارتعاشی (cm^{-1}) لیگاند ۶-متیل بی پیریدین.....	۵۲
جدول ۲-۷. طول پیوند ها (\AA) در کمپلکس $[V(6-mbpy)(H_2O)_2Cl_2]$	۵۵
جدول ۲-۸. زوایای پیوند ($^\circ$) در کمپلکس $[V(6-mbpy)(H_2O)_2Cl_2]$	۵۶
جدول ۲-۹. فرکانس های ارتعاشی برای کمپلکس $[V(6-mbpy)(H_2O)_2Cl_2]$	۵۸
جدول ۳-۱. جابجایی شیمیایی کربن و هیدروژن مربوط به لیگاند TDZP.....	۷۲
جدول ۳-۲. جابجایی شیمیایی کربن و هیدروژن مربوط به لیگاند ۶-متیل بی پیریدین.....	۷۵
جدول ۳-۳. جابجایی شیمیایی کربن و هیدروژن کمپلکس $[V(6-mbpy)(H_2O)_2Cl_2]$	۷۹
جدول ۳-۴. مقادیر ممان های دو قطبی برای ترکیبات ۶-متیل بی پیریدین، TDZP، $[V(6-$	
$mbpy)(H_2O)_2Cl_2]$	۸۰

فهرست اشکال و نمودارها

- شیمی لیگاندها و فلزات ۱
- و شیمی نظری ۱
- شکل ۱-۱. ساختار کمپلکس بیس استیل ستوناتو، فنانترو لین و انادیم (III) ۱۳
- شکل ۱-۲. ساختار کمپلکس L-هیستیدین-μ-اکسودی فریک (III) ۱۳
- شکل ۱-۳. ساختار لیگاند های ۲،۲-بی پیریدین، ۱،۱۰،۱۰ فنانترو لین ۱۷
- شکل ۱-۴. ساختار های پیشنهادی برای پایداری کمپلکس های گروه هشتم ۱۹
- شکل ۱-۵. ساختار کمپلکس [Tb(acac)₃(TDZP)] [۳۵] ۲۰
- شکل ۱-۶. ساختار کمپلکس [Fe₂(μ-O)(L-His)₂(bpy)₂](ClO₄)₂] [۳۶] ۲۰
- شکل ۲-۱. جابجایی تعادلی دو جرم که توسط فنر به هم متصلند ۳۴
- شکل ۲-۲. دیگرام مربوط به انرژی و فاصله برای یک نوسان هم آهنگ ۳۵
- شکل ۲-۳. حالت های ارتعاشی مربوط به حالت ارتعاشی نرمال در نوسان هم آهنگ ۳۶
- شکل ۲-۴. نواحی که در ماون قرمز ارتعاشی توسط انواع پیوند ها اشغال شده [۵۶] ۳۹
- شکل ۲-۵. ساختار بهینه شده ی لیگاند TDZP ۴۲
- شکل ۲-۶. نمایش اوربیتال HOMO برای لیگاند TDZP از دو زاویه مختلف ۴۶
- شکل ۲-۷. نمایش اوربیتال LUMO برای لیگاند TDZP از دو زاویه مختلف ۴۷
- شکل ۲-۶. طیف IR و رامان لیگاند TDZP ۴۹
- شکل ۲-۷. ساختار بهینه شده ی لیگاند ۶-متیل بی پیریدین ۵۰
- شکل ۲-۸. طیف IR لیگاند ۶-متیل بی پیریدین ۵۴
- شکل ۲-۹. ساختار بهینه شده ی کمپلکس [V(6-mbpy)(H₂O)₂Cl₂] ۵۵
- شکل ۲-۱۰. طیف IR کمپلکس [V(6-mbpy)(H₂O)₂Cl₂] ۵۹
- شکل ۱-۳ (الف) سه جهت اسپین یک هسته با عدد کوانتومی اسپین ۱، I = ۱، (ب) جهت دو قطبی مغناطیسی حاصل از آن، μ_Z، در یک میدان مغناطیسی خارجی B_Z، و (ج) سه تراز مجاز انرژی این هسته ۶۴
- شکل ۲-۲. فرایند رزونانس مغناطیسی هسته ای ۶۶
- شکل ۳-۳، آنیزوتروپی دیا مغناطیسی، اثر مانع دیامغناطیسی یک هسته بر اثر چرخش الکترون های ظرفیتی ۶۶
- شکل ۳-۴. دو مولکول متفاوت در محلول که جهت اسپین پروتونها در آنها فرق می کند ۶۸
- شکل ۳-۶. شماره اتمهای مربوط به لیگاند TDZP ۷۱
- شکل ۳-۷. شماره اتمهای مربوط به لیگاند ۶-متیل بی پیریدین ۷۴
- شکل ۳-۸. شماره اتمهای مربوط به کمپلکس [V(6-mbpy)(H₂O)₂Cl₂] ۷۷
- شکل ۳-۹. نحوه ی توزیع بار بر روی اتم و جهت ممان دو قطبی برای لیگاند ۶-متیل بی پیریدین ۸۱
- شکل ۳-۱۰. نحوه ی توزیع بار بر روی اتم و جهت ممان دو قطبی برای لیگاند TDZP ۸۱

فهرست علائم

نشانه	علامت
مادون قرمز	Infrared(IR)
رزونانس مغناطیسی هسته ای	Nuclear magnetic resonance(NMR)
نظریه تابع چگالی	Density functional theory(DFT)
پاپل - پار - پاریر	Pariser-Parr-Pople(PPP)
نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها	Atoms in Molecules (AIM)
اوربیتال پیوند طبیعی	Natural Bond Orbital (NBO)

فصل اول

شیمی لیگاندها و فلزات

و شیمی نظری

۱-۱. مقدمه

در شیمی و مخصوصاً گرایش معدنی آن در بیشتر تحقیقات و پژوهش‌هایی که انجام می‌شود، فلزات به ویژه فلزات واسطه، بیشترین کاربرد را دارند. بنابراین لازم است به برخی از خصوصیات این فلزات اشاره شود. عناصر واسطه دسته‌ای از عناصر هستند که در حالت اتمی یا در یکی از حالت‌های اکسایش معمول خود اوربیتال‌های d یا f به طور کامل پر نشده دارند، موقعیت این عناصر در جدول تناوبی از دوره چهارم به بعد و بین گروه دوم و سوم اصلی قرار دارند. این عناصر که اکثریت جدول تناوبی را تشکیل می‌دهند، خود به دو دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

۱- عناصر واسطه اصلی (فلزات واسطه دسته d)

۲- لاتانیدها و اکتینیدها (فلزات واسطه دسته f)

این عناصر به صورت گسترده مطالعه شده‌اند و دارای خصوصیتی هستند که آن‌ها را از عناصر اصلی متمایز می‌کند، که در زیر به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

۱- کلیه عناصر واسطه فلزند.

۲- این عناصر همگی عملاً فلزهای سفت، محکم، دیر ذوب و دیرجوش هستند (به جز جیوه که فلز مایع است) و گرما و برق را به خوبی از خود عبور می‌دهند.

۳- این فلزها عموماً با یکدیگر و با سایر عناصر فلزی تشکیل آلیاژ می‌دهد.

۴- بسیاری از آن‌ها به اندازه کافی الکتروپوزتو هستند که در اسیدهای معدنی حل شوند.

۵- این فلزات ظرفیت‌های مختلف نشان می‌دهند که حداقل در یکی از حالت‌های اکسایش رنگین هستند.

۶- این فلزات به علت وجود آرایش‌های کامل نشده، اکثراً ترکیبات پارامغناطیس تشکیل می‌دهند.

۷- بسیاری از ترکیبات این عناصر به عنوان کاتالیزور در صنایع شیمیایی به کار می‌روند.

۸- این عناصر تمایل زیادی برای تشکیل ترکیبات کوئوردیناسیونی دارند. این به دلیل قابل دسترس بودن حالت‌های

اکسایش متعدد، اندازه کوچک و توانایی تشکیل پیوند π علاوه بر σ با لیگاندهاست [۱].

۱-۲- خواص عمومی عناصر واسطه

همان طور که بیان شد این عناصر جامد، انعطاف پذیر، هادی جریان، دمای ذوب، جوش، چگالی و سختی نسبتاً بالایی دارند (جز گروه IIB که شامل روی، کادمیم و جیوه (مایع) می باشد). این دسته از عناصر فلزی در سه نوع سیستم بلوری مکعبی مرکز پر (bcc)^۱، مکعبی مرکز جوه پر (fcc)^۲ و انباشته هگزا گو نالی (hcp)^۳ متبلور می شوند. ساختار بلوری عناصر واسطه ردیف اول در جدول (۱-۱) آمده است [۱].

جدول ۱-۱. ساختار بلوری عناصر واسطه ردیف اول

ساختار	عنصر	ساختار	عنصر
b, f	Fe	b	Sc
f, h	Co	b, h	Ti
F	Ni	b	V
F	Cu	b	Cr
H	Zn	*	Mn

* منگنز دارای چهار چند شکلی می باشد که پایدارترین آن در دمای اتاق دارای ساختار b است

۱-۲-۱- اندازه شعاع های اتمی و کووالانسی

اندازه و تفاوت بین شعاع های عناصر واسطه در مقایسه با عناصر اصلی، کوچک است (جدول ۱-۲). اندازه شعاع های اتمی و کووالانسی در هر دو ردیف جدول (۱-۲)، در ابتدا با افزایش عدد اتمی به دلیل افزایش بار موثر هسته کاهش می یابد سپس با افزایش تعداد الکترون ها و زیاد شدن دافعه بین آن ها، در دو عنصر آخر افزایش می یابد. در یک گروه از عناصر واسطه ردیف اول به دوم شعاع بزرگ تر می شود همان گونه که در جدول (۱-۳) نشان داده شده است عناصر ردیف دوم و سوم به دلیل انقباض لانتانیدی تفاوت چشمگیری ندارد [۱].

¹ Body Center Cubic

² Face Center Cubic

³ Hexagonal closest packing

جدول ۱-۲. مقایسه شعاع کووالانسی و فلزی عناصر واسطه در یک سری (A^0).

عنصر	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
شعاع کووالانسی	۱,۷۴	۱,۴۴	۲,۳۲	۱,۲۲	۱,۱۸	۱,۱۷	۱,۱۷	۱,۱۶	۱,۱۵	۱,۱۷	۱,۲۵	۱,۲۶
شعاع فلزی	۱,۹۷	۱,۶۵	۱,۴۷	۱,۳۶	۱,۳۰	۱,۲۷	۱,۲۶	۱,۲۵	۱,۲۵	۱,۳۸	۱,۳۷	۱,۴۲

جدول ۱-۳. مقایسه اندازه شعاع کووالانسی گروه‌های IB و IIB بر حسب (A^0)

IB	IIB
Cu ۱,۱۷	Zn ۱,۲۵
Ag ۱,۳۴	Cd ۱,۴۸
Au ۱,۳۴	Hg ۱,۴۸

۱-۳- شیمی کوئوردیناسیون

کاتیون‌ها در کلیه ترکیبات خود به وسیله آنیون‌ها یا مولکول‌های خنثی احاطه شده‌اند. گروه‌هایی که بلاواسطه یک کاتیون را احاطه کرده‌اند، لیگاند نامیده می‌شوند و آن شاخه از شیمی معدنی که با مجموعه‌ی رفتار کاتیون و لیگاندهای اطراف آن سروکار دارد، شیمی کوئوردیناسیون نامیده می‌شود. توجیه اصلی برای طبقه‌بندی بسیاری از مواد به عنوان ترکیبات کوئوردیناسیون این است که شیمی آن‌ها را می‌توان به سهولت با این فرض

تشریح نمود یک کاتیون مرکزی M^{n+} ثابت وجود دارد که در اطراف آن لیگاندهای متنوع L ، L' ، L'' و غیره را می‌توان به شکل ترکیب هایی به تعداد مختلفی قرار داد [۲].

۱-۴-کمپلکس‌های دوهسته‌ای

کمپلکس‌های دوهسته‌ای فلزات واسطه که در آنها مراکز فلزی به وسیله لیگاند پل به هم متصل شده‌اند، در واکنش‌های انتقال الکترون، اثرات کاتالیزوری و فوتوشیمی نقش مهمی ایفا می‌کنند. همچنین در مراحل انتقال الکترون به طریق فضای داخلی نقش یک حدواسط واکنش را بازی می‌کنند [۳]. علاوه بر موارد ذکر شده این ترکیبات به عنوان کوآنزیم و و گاهی نیز به عنوان آنزیم‌های هیدرولیز کننده کاربرد دارند [۴ و ۵].

۱-۵- بررسی لیگاندها

۱-۵-۱- تعریف لیگاند

لیگاند به یک گونه شیمیایی (اعم از یون یا مولکول) اطلاق می‌شود که جفت الکترون ناپیوندی به اتم مرکزی واگذار می‌کند. اتمی از لیگاند که به طور مستقیم به اتم مرکزی متصل است، اتم کوئوردیناسیون دهنده نامیده می‌شود. اگر لیگاندی دارای یک اتم کوئوردیناسیون دهنده باشد، لیگاند یک دندان^۱ و اگر دارای بیش از یک اتم کوئوردیناسیون دهنده باشد، لیگاند چنددندان^۲ نامیده می‌شود، بنابراین، عده اتمهای کوئوردیناسیون دهنده با اصطلاحات یک دندان، دودندان^۳ و غیره مشخص می‌شوند [۲]. اکثر لیگاندها آنیون‌ها یا مولکول‌های خنثی هستند که می‌توان آن‌ها را به عنوان دهنده‌ی زوج الکترون تصور نمود. لیگاندهایی را که دارای دو یا تعداد بیشتری اتم‌های الکترون دهنده که هر یک از آن اتم‌ها به طور هم‌زمان می‌توانند دهنده‌ی یک زوج الکترون برای پیوند به یک یون فلز باشند لیگاندهای چند دندان می‌نامند. این لیگاندها را لیگاندهای کی‌لیت (از زبان یونانی به معنای چنگال) نیز می‌نامند زیرا به نظر می‌آید که این لیگاندها کاتیون‌های مربوطه را در بین دو یا چند اتم الکترون دهنده محکم نگه می‌دارند [۲].

¹ monodentate

² multidentate

³ bidentate

۱-۵-۲- سایت های فعال در لیگاند

تعداد سایت های فعال در لیگاند متغیر است. لیگاندها از طریق این سایت های فعال به فلز کوئوردینه می شوند. در شیمی آلی فلزی لیگاندهای دو یا چند دندانه به سه شکل آویزان (یک سر آن متصل به اتم مرکزی و سر دیگر آن آزاد)، کی لیت و یا پل به فلز متصل می شوند.

۱-۵-۳- قدرت لیگاند

قدرت لیگاند های مختلف در تشکیل پیوند با فلزات با هم تفاوت دارد. تفاوت قدرت لیگاندها باعث تفاوت در مقدار شکافتگی سطوح انرژی در فلز در اثر حضور لیگاند می شود. این مورد از مباحث نظریه میدان لیگاند است.

۱-۵-۴- نظریه میدان لیگاند

قدرت لیگاندهای مختلف در تشکیل پیوند شیمیایی با فلزات با هم تفاوت دارد. تفاوت قدرت لیگاندها باعث تفاوت در مقدار شکافتگی سطوح انرژی در فلز در اثر حضور لیگاند می شود. بر این اساس لیگاندها را به دو دسته لیگاند قوی و لیگاند ضعیف تقسیم بندی می کنند.

۱-۵-۴-۱- تعیین ساختار ترکیبات کمپلکس طبق نظریه میدان لیگاند

سطوح انرژی بین اربیتال های مولکولی در این ترکیبات طبق قدرت لیگاند است و تغییر لیگاندها در ترکیبات کمپلکس می تواند باعث جابه جایی این سطوح انرژی شود. این ترکیبات می توانند ساختاری هشت وجهی یا چهار وجهی داشته باشند.