





دانشکده علوم پایه
گروه شیمی
پایان نامه جهت دریافت درجه دکتری شیمی
گرایش شیمی فیزیک

بررسی نظری و تجربی ساختار و ثابت پایداری کمپلکس های فلزی بتاکتوآمین‌ها

اساتید راهنما:
دکتر سید فرامرز طیاری
دکتر محمد حسین حبیبی

استاد مشاور:
دکتر محمد یزدان بخش

مولف:
مینا جامی الاحمدی

زمستان ۱۳۹۰

تعهد نامه

اینجانب مینا جامی الاحمدی دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی/شیمی فیزیک دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد نویسنده پایان نامه "بررسی نظری و تجربی ساختار و ثابت پایداری کمپلکس های فلزی بتاکتوآمین ها" تحت راهنمایی دکتر سید فرامرز طیاری و دکتر محمد حسین حبیبی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد و مقالات مستخرج با نام "دانشگاه فردوسی مشهد" و یا "Ferdowsi University of Mashhad" به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تاثیر گذار بوده اند، در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

- متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده وجود داشته باشد.

تقدیم بہ

ہمسرہ،

بہ پاس ہمہ فداکاری ہائیش۔

تشکر و قدردانی

در آغاز، از الطاف و کمک های فراوان خداوند متعال بسیار سپاس گزارم. وجودی که حضورش را در تمامی لحظات تحصیل در کنار خود احساس کردم. سپس، تشویق‌ها، حمایت‌ها و دعا‌های خیر پدر و مادرم را ارج می‌نهم.

تشکر و قدردانی صمیمانه خود را نسبت به استاد راهنمای بزرگووارم، جناب آقای دکتر سید فرامرز طیاری، به خاطر راهنمایی‌های ارزنده و گران‌بها و پیشنهادات عالی و سودمند ایشان تقدیم می‌دارم. همچنین، از استاد راهنمای دیگرم، دکتر محمد حسین حبیبی و استاد مشاورم، دکتر محمد یزدان‌بخش به خاطر راهنمایی‌های ارزشمندشان قدردانی می‌کنم.

لازم می‌دانم مراتب قدردانی و سپاس‌گذاری خود را از اعضای کمیته دفاع، دکتر جلیلیان، دکتر ابراهیمی، دکتر گوهرشادی و دکتر وکیلی که دست‌نوشته‌های مرا با دقت مطالعه و تصحیح نموده و پیشنهادات مفیدی ارائه کردند، بیان نمایم.

از دانشجویان تحصیلات تکمیلی آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی فیزیک، به‌خصوص، آقای برنجی، خانم لاله، خانم دکتر زینب موسوی، خانم غفاری، آقای امینی و آقای مهدیزاده به خاطر کمک‌های فراوانشان تشکر می‌نمایم. همچنین، از دکتر شیری، دکتر میرزایی، دکتر ریاضی، دکتر اشرف و دکتر صابری به خاطر استفاده از اطلاعات ارزشمندشان در زمینه استفاده از ابزار و روش‌ها و گرفتن طیف‌های تجربی قدردانی می‌کنم.

در طول سال‌های متمادی معلمان بسیاری مرا در امر تعلیم و آموختن مطالب جدید یاری کرده‌اند که بدینوسیله از همه آنها تشکر می‌کنم. به‌خصوص، از جناب آقای فضل احمد جریر احمدی که با تدریس درس ریاضی، ادامه تحصیل را برای من امکان‌پذیر کرد، تشکر ویژه می‌نمایم.

در پایان، از حمایت و همکاری همسرم، دکتر رستم صابری فر و فرزندانم، محسن و مهسا قدردانی می‌کنم.

چکیده

کمپلکس‌های بیس (۴-آمینو -۳-پنتن-۲-اوناتو) مس (II)، $(\text{Cu}(\text{APO})_2)$ ، بیس (۴-آمینو -۳-پنتن-۲-اوناتو) نیکل (II)، $(\text{Ni}(\text{APO})_2)$ و بیس (۳-آمینو -۱-فنیل -۲-بوتن-۱-اوناتو) مس (II)، $(\text{Cu}(\text{APBO})_2)$ ، تهیه و طیف‌های زیر قرمز نواحی متوسط و دور، رامان و NMR این ترکیبات ثبت شده‌است. برای همه این ترکیبات، آنالیز عنصری انجام شده و همچنین ساختار کمپلکس‌های مس، توسط اندازه‌گیری‌های پراش اشعه ایکس تایید شده‌است.

در این تحقیق، همه محاسبات با استفاده از بسته نرم افزاری گوسین، G03W و برنامه NBO انجام شده‌است. ساختارهای تعادلی پایدار مولکول‌ها و انتقالات ارتعاشی، به وسیله محاسبات نظریه تابعی چگال، DFT، با روش B3LYP و با استفاده از توابع پایه $6-31G^*$ و $6-311G^*$ و $31++G^*$ برای $\text{Cu}(\text{APO})_2$ و تابع پایه $6-311G^*$ برای دو ترکیب دیگر تعیین شده‌است.

طبق محاسبات نظری، در فاز گازی و برای همه کمپلکس‌ها و در همه روش‌ها و توابع پایه، ایزومر ترانس پایدارتر از سیس است. ولی برای $\text{Ni}(\text{APO})_2$ ، در فاز محلول اختلاف انرژی ایزومرهای سیس و ترانس کاهش یافته و در حالت جامد، ایزومر سیس پایدارتر از ترانس می‌شود.

فرکانس ارتعاشی نوارکشی O-M-O (جفت شده با N-M-N) در طیف رامان، برای $\text{Cu}(\text{APO})_2$ ، $\text{Ni}(\text{APO})_2$ و $\text{Cu}(\text{APBO})_2$ به ترتیب در 466 ، 479 و 540 cm^{-1} مشاهده شده‌است. در این ارتعاشات فلز حرکتی نداشته و بنابراین، ارتعاشات فوق برای برآورد قدرت پیوند فلز-اکسیژن/نیتروژن مفید واقع می‌شوند.

ثابت‌های تشکیل، K_f ، برای کمپلکس‌های $\text{Cu}(\text{APO})_2$ ، $\text{Ni}(\text{APO})_2$ و $\text{Cu}(\text{APBO})_2$ بر اساس معادله $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ به ترتیب برابر $5/57 \times 10^{12}$ ، $9/02 \times 10^{14}$ و $6/93 \times 10^{17}$ محاسبه شده‌اند. این مقادیر، در توافق با فرکانس‌های کششی O-M-O (جفت شده با N-M-N) است.

طبق محاسبات UV-Vis اختلاف انرژی بین اوربیتال‌های HOMO و LUMO، در لیگاندها بیشتر از کمپلکس‌هاست. این اختلاف، در لیگاند APBO و کمپلکس آن، کمتر از لیگاند APO و کمپلکس‌های آن است که علت این امر، بیش‌تر بودن عدم استقرار الکترون‌های π در لیگاند APBO، به علت گروه‌های فنیل در آن است.

فهرست مطالب

فصل اول - کلیات

۱-۱- مقدمه	۲
۱-۲- ترکیب کمپلکس (ترکیب کئوردینه)	۲
۱-۳- نظریه‌های ساختار الکترونی	۳
۱-۳-۱- نظریه میدان لیگاند و کمپلکس‌های هشت‌وجهی و چهار وجهی	۴
۱-۳-۲- اثر یان تلر	۱۰
۱-۴- کی‌لیت‌ها	۱۰
۱-۴-۱- اثر کی‌لیت	۱۳
۱-۴-۲- عوامل موثر بر پایداری کی‌لیت‌ها	۱۳
۱-۴-۳- رزنانس و کی‌لیت شدن	۱۵
۱-۴-۴- اهمیت کی‌لیت‌ها در بیولوژی	۱۶
۱-۵- خصوصیات مغناطیسی، طیفی و نوری کمپلکس‌های فلزی	۲۰
۱-۶- شیمی نیکل (II)	۲۱
۱-۷- شیمی مس (II)	۲۴
۱-۸- طیف‌بینی ارتعاشی	۲۶
۱-۸-۱- طیف‌بینی مادون قرمز	۲۷
۱-۸-۲- طیف‌بینی رامان	۳۱
۱-۹- هدف این تحقیق	۳۴

فصل دوم- بتا کتوآمین ها و کمپلکس های آنها

۳۶	۲-۱- مقدمه
۳۶	۲-۲- بتا دی کتون ها
۳۷	۲-۳- کمپلکس های بتا دی کتون ها
۳۷	۲-۳-۱- کمپلکس های یون استیل استون
۳۹	۲-۳-۲- انواع کمپلکس های استیل استون
۴۲	۲-۴- بتا کتو آمین ها
۴۵	۲-۵- کمپلکس های بتا کتو آمین ها

فصل سوم- محاسبات نظری

۴۹	۳-۱- مقدمه
۵۰	۳-۲- مکانیک کوانتومی
۵۱	۳-۲-۱- توابع پایه
۵۲	۳-۲-۱-۱- توابع پایه حداقل
۵۲	۳-۲-۱-۲- تابع پایه جفت-زتا
۵۳	۳-۲-۱-۳- تابع پایه سه تا-زتا
۵۳	۳-۲-۱-۴- تابع پایه ظرفیت-شکافته
۵۳	۳-۲-۱-۵- توابع پایه قطبیده
۵۳	۳-۲-۱-۶- توابع پایه پخشیده
۵۴	۳-۲-۲- محاسبه ساختار الکترونی
۵۵	۳-۲-۳- بهینه کردن ساختار

۵۶.....	۳-۲-۴- فرکانس‌های ارتعاشی مولکولی
۵۷.....	۳-۳- نظریه تابعی چگالی (DFT)
۵۸.....	۳-۳-۱- تقریب چگالی موضعی
۵۸.....	۳-۳-۲- تقریب چگالی اسپین موضعی
۵۸.....	۳-۳-۳- تابعی‌های تصحیح شده گرادیان و هیبریدی

فصل چهارم- بخش تجربی

۶۱.....	۴-۱- روش‌های تهیه
۶۱.....	۴-۱-۱- تهیه لیگاندها
۶۱.....	۴-۱-۲- تهیه بیس (۴- آمینو-۳- پنتن- ۲- اوناتو) مس (II)، $\text{Cu}(\text{APO})_2$
۶۲.....	۴-۱-۳- تهیه بیس (۴- آمینو-۳- پنتن- ۲- اوناتو) نیکل (II)، $\text{Ni}(\text{APO})_2$
۶۲.....	۴-۱-۴- تهیه بیس (۳- آمینو-۱- فنیل-۲- بوتن- ۱- اوناتو) مس (II)، $\text{Cu}(\text{APBO})_2$
۷۹.....	۴-۲- دستگاه‌ها:
۷۹.....	۴-۲-۱- طیف‌سنج نوری FT-IR
۷۹.....	۴-۲-۲- طیف‌سنج Far-IR
۸۰.....	۴-۲-۳- طیف‌سنج FT-Raman
۸۰.....	۴-۲-۴- طیف‌سنج FT-NMR
۸۰.....	۴-۲-۵- دستگاه تحلیل عنصری (CHNS)
۸۰.....	۴-۲-۶- تعیین ساختار تک بلور X-Ray
۶۴.....	۴-۲-۷- طیف‌سنج نوری UV-Vis
۶۴.....	۴-۳- روش‌های محاسباتی

فصل پنجم - نتایج

۶۷.....	۵-۱- مقدمه
۶۸.....	۵-۲- بیس (۴- آمینو-۳- پنتن- ۲- اوناتو) مس (II)، Cu(APO)_2
۶۸.....	۵-۲-۱- بلورنگاری اشعه ایکس
۷۰.....	۵-۲-۲- ساختار مولکولی
۷۴.....	۵-۲-۳- تحلیل‌های ارتعاشی
۷۵.....	۵-۲-۳-۱- ناحیه $3500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$
۷۶.....	۵-۲-۳-۲- ناحیه $1700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$
۷۷.....	۵-۲-۳-۳- ناحیه زیر 1000 cm^{-1}
۸۳.....	۵-۳- بیس (۴- آمینو-۳- پنتن- ۲- اوناتو) نیکل (II)، Ni(APO)_2
۸۳.....	۵-۳-۱- ساختار مولکولی
۸۶.....	۵-۳-۲- تحلیل‌های NBO
۸۸.....	۵-۳-۳- تحلیل‌های ارتعاشی
۸۸.....	۵-۳-۳-۱- ناحیه $3500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$
۸۹.....	۵-۳-۳-۲- ناحیه $1700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$
۹۰.....	۵-۳-۳-۳- ناحیه زیر 1000 cm^{-1}
۱۰۴.....	۵-۴- بیس (۳- آمینو-۱- فنیل-۲- بوتن- ۱- اوناتو) مس (II)، Cu(APBO)_2
۱۰۴.....	۵-۴-۱- بلورنگاری اشعه ایکس
۱۰۵.....	۵-۴-۲- ساختار مولکولی
۱۰۷.....	۵-۴-۳- تحلیل‌های ارتعاشی
۱۰۸.....	۵-۴-۳-۱- ناحیه $3500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$

۱۰۹.....	۱۷۰۰ - ۱۰۰۰ cm^{-1} ناحیه ۵-۴-۳-۲
۱۱۰.....	۱۰۰۰ cm^{-1} ناحیه زیر ۵-۴-۳-۳
۱۱۹.....	محاسبات ثابت تشکیل ۵-۵
۱۲۲.....	تحلیل UV-Vis ۵-۶

فصل ششم-نتیجه گیری

۱۲۴.....	۶-۱- ساختارهای مولکولی $\text{Cu}(\text{APO})_2$ ، $\text{Ni}(\text{APO})_2$ و $\text{Cu}(\text{APBO})_2$
۱۲۵.....	۶-۲- تحلیل ارتعاشی $\text{Cu}(\text{APO})_2$ ، $\text{Ni}(\text{APO})_2$ و $\text{Cu}(\text{APBO})_2$
۱۲۷.....	۶-۳- ثابت‌های تشکیل
۱۲۷.....	۶-۴- تحلیل UV-Vis
۱۲۷.....	۶-۵- پیشنهادات
۱۲۸.....	پیوست ها
۱۵۱.....	منابع و مآخذ

فهرست جداول

- جدول ۱-۱- مشخصات تعدادی از لیگاندهای چنددندانه (کی لیت ساز). ۱۲
- جدول ۱-۵- اطلاعات های بلور نگاری کمپلکس $\text{Cu}(\text{APO})_2$ ۶۹
- جدول ۲-۵- برخی از پارامترهای ساختاری تجربی و محاسباتی $\text{Cu}(\text{APO})_2$ ۷۲
- جدول ۳-۵- ضرایب تصحیح α ، ضرایب رگرسیون R^2 و مقادیر انحراف استاندارد SD برای رگرسیون اعداد موج ارتعاشی مشاهده شده و مقادیر تئوری ۷۸
- جدول ۴-۵- نوع ارتعاشات $\text{Cu}(\text{APO})_2$ ۷۹
- جدول ۵-۵- برخی از پارامترهای ساختاری محاسبه شده و تجربی (X-ray) $\text{Ni}(\text{APO})_2$ (طول های پیوند بر حسب Å و زوایای پیوند بر حسب °) ۸۵
- جدول ۶-۵- برخی از مرتبه های پیوند ویبرگ محاسبه شده در سطح تئوری B3LYP/6-311G^* برای ایزومرهای سیس و ترانس $\text{Ni}(\text{APO})_2$ و لیگاند APO ۸۷
- جدول ۷-۵- برخی از بارهای طبیعی (الکترون) برای ایزومرهای سیس و ترانس $\text{Ni}(\text{APO})_2$ و لیگاند APO ۸۷
- جدول ۸-۵- نوع ارتعاشات $\text{Ni}(\text{APO})_2$ ۹۲
- جدول ۹-۵- نوع ارتعاشات $\text{Ni}(\text{APBO})_2$ ۹۸
- جدول ۱۰-۵- داده های بلورنگاری $\text{Cu}(\text{APBO})_2$ ۱۰۴
- جدول ۱۱-۵- پارامترهای ساختاری X-ray و محاسبه شده برای $\text{Cu}(\text{APBO})_2$ و APBO ۱۰۶
- جدول ۱۲-۵- نوع ارتعاشات $\text{Cu}(\text{APBO})_2$ ۱۱۲
- جدول ۱۳-۵- خروجی های برنامه گوسین در سطح B3LYP/6-311G^* ۱۲۰
- جدول ۱۴-۵- ΔG^0 و K_f کمپلکس های $\text{Cu}(\text{APO})_2$ ، $\text{Ni}(\text{APO})_2$ و $\text{Cu}(\text{APBO})_2$ ۱۲۱

جدول ۱۵-۵- اختلاف انرژی تجربی و تئوری بین سطوح انرژی Lumo و Homo برای

۱۲۲..... $\text{Cu}(\text{APO})_2$ و $\text{Ni}(\text{APO})_2$ ، $\text{Cu}(\text{APBO})_2$

جدول ۱-۶- تعدادی از پارامترهای ساختاری X-ray و محاسبه شده برای $\text{Ni}(\text{APO})_2$ ، $\text{Cu}(\text{APO})_2$

و $\text{Cu}(\text{APBO})_2$. (طول‌های پیوند برحسب آنگستروم و زوایا بر حسب درجه هستند). ۱۲۵.....

جدول ۲-۶- نوع ارتعاشات انتخاب شده برای $\text{Ni}(\text{APO})_2$ ، $\text{Cu}(\text{APO})_2$ و $\text{Cu}(\text{APBO})_2$ ۱۲۶.....

فهرست اشکال و نمودارها

شکل ۱-۱- شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان هشت‌وجهی ۴

شکل ۱-۲- اوربیتال‌های مولکولی کمپلکس هشت‌وجهی فلز واسطه [۶] ۷

شکل ۱-۳- جهت‌گیری لیگاندها و سطوح انرژی در میدان چهاروجهی ۸

شکل ۱-۴- اوربیتال‌های مولکولی ساختار مسطح مربعی با تقارن D_{4h} ۹

شکل ۱-۵- ایزومرهای مختلف متیل ۸- هیدروکسی کوئینولین ۱۴

شکل ۱-۶- شکل‌های رزنانسی آنیون انولات ۱۵

شکل ۱-۷- رزنانس در کمپلکس $M(\text{acac})_n$ ۱۶

شکل ۱-۸- (a) لیگاند دسفریوکسامین (DFO) و (b) کمپلکس آن با آهن ۱۷

شکل ۱-۹- ساختارهای کورین و پورفیرین ۱۸

شکل ۱-۱۰- کی‌لیت‌های ۸- هیدروکسی کوئینولین منیزیم، آلومینیم و روی ۱۹

شکل ۱-۱۱- طیف‌های جذبی $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (نمودار با خط ممتد) و $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (نمودار خط

چین) ۲۲

شکل ۱-۱۲- ساختار کمپلکس $\text{Ni}(\beta\text{-diketonat})_2$ ۲۳

شکل ۱-۱۳- سطوح انرژی نوسانگر ناهماهنگ ۲۷

شکل ۱-۱۴- ارتعاشات خمشی داخل صفحه و خارج صفحه ۲۹

- شکل ۱۵-۱ - خلاصه روش های نمونه گیری در طیف بینی مادون قرمز ۳۰
- شکل ۱۶-۱ - پخش نور توسط نمونه (a) و نمودار سطوح انرژی برای نمایش انتقالات انجام شده در پخش خود به خود رامان (b). در b سیستم دو سطحی با انرژی $h\nu_L$ برانگیخته شده است. ۳۲
- شکل ۲-۱ - کی لیت فلزی نوع A ۳۸
- شکل ۲-۲ - کی لیت فلزی نوع B ۳۹
- شکل ۲-۳ - کی لیت فلزی نوع C ۴۰
- شکل ۲-۴ - کی لیت فلزی نوع D ۴۰
- شکل ۲-۵ - کی لیت فلزی نوع D' ۴۱
- شکل ۲-۶ - کی لیت فلزی نوع E ۴۲
- شکل ۲-۷ - اشکال ممکن بتا کتوآمین های غیراشباعی آلفا و بتا ۴۳
- شکل ۱-۵ - ساختار ORTEP کمپلکس $\text{Cu}(\text{APO})_2$ ۷۰
- شکل ۲-۵ - ایزومرهای سیس و ترانس $\text{Cu}(\text{APO})_2$ بهینه شده توسط مجموعه پایه $6-311\text{G}^*$ ۷۴
- شکل ۳-۵ - طیف مادون قرمز $\text{Cu}(\text{APO})_2$ در فاز جامد در ناحیه $3400-2800\text{ cm}^{-1}$ ۱۲۹
- شکل ۴-۵ - طیف مادون قرمز $\text{Cu}(\text{APO})_2$ در فاز جامد در ناحیه $1700-500\text{ cm}^{-1}$ ۱۳۰
- شکل ۵-۵ - طیف رامان $\text{Cu}(\text{APO})_2$ در فاز جامد ۱۳۱
- شکل ۵-۶ - طیف مادون قرمز دور $\text{Cu}(\text{APO})_2$ در فاز جامد ۱۳۲
- شکل ۵-۷ - تفکیک طیفی طیف مادون قرمز $\text{Cu}(\text{APO})_2$ در محلول CHCl_3 در ناحیه cm^{-1} ۱۳۳
- شکل ۸-۵ - طیف مادون قرمز $\text{Cu}(\text{APO})_2$ در محلول CHCl_3 (.....)، CH_3CN (—) و CCl_4 (----) ۱۳۴

شکل ۹-۵ ایزومر های سیس و ترانس $Ni(APO)_2$ همراه شماره گذاری اتم‌های سیستم ... ۸۶	
شکل ۱۰-۵- طیف مادون قرمز $Ni(APO)_2$ در فاز جامد و محلول CH_2Cl_2 در ناحیه cm^{-1} ۲۶۰۰-۳۴۰۰.....	۱۳۵
شکل ۱۱-۵- طیف مادون قرمز $Ni(APO)_2$ در فاز جامد و محلول CH_2Cl_2 در ناحیه cm^{-1} ۶۰۰-۱۵۰۰.....	۱۳۶
شکل ۱۲-۵- طیف مادون قرمز دور $Ni(APO)_2$ در فاز جامد ۱۳۷	
شکل ۱۳-۵- طیف رامان $Ni(APO)_2$ در فاز جامد در ناحیه cm^{-1} ۱۷۰۰-۲۵۰ ۱۳۸	
شکل ۱۴-۵- مقایسه بین طیف های مادون قرمز $Ni(APO)_2$ و $Ni(DAPO)_2$ در فاز جامد در ناحیه cm^{-1} ۲۲۰۰-۳۵۰۰.....	۱۳۹
شکل ۱۵-۵- مقایسه بین طیف های مادون قرمز $Ni(APO)_2$ و $Ni(DAPO)_2$ در فاز جامد در ناحیه cm^{-1} ۷۰۰-۱۷۰۰.....	۱۴۰
شکل ۱۶-۵- ساختار ORTEP کمپلکس $Cu(APBO)_2$ ۱۰۵	
شکل ۱۷-۵- ساختار محاسبه شده $Cu(APBO)_2$ بهینه شده با تابع پایه *6-311G ۱۰۷	
شکل ۱۸-۵- طیف مادون قرمز $Cu(APBO)_2$ در فاز جامد و محلول $CHCl_3$ در ناحیه cm^{-1} ۲۱۰۰-۳۵۰۰.....	۱۴۱
شکل ۱۹-۵- طیف مادون قرمز $Cu(APBO)_2$ در فاز جامد و محلول $CHCl_3$ در ناحیه cm^{-1} ۷۰۰-۱۷۰۰.....	۱۴۲
شکل ۲۰-۵- طیف مادون قرمز دور $Cu(APBO)_2$ در فاز جامد ۱۴۳	
شکل ۲۱-۵- تفکیک طیفی طیف مادون قرمز $Cu(APBO)_2$ در محلول CH_2Cl_2 در ناحیه cm^{-1} ۱۶۵۰-۱۳۳۰.....	۱۴۴
شکل ۲۲-۵- طیف رامان $Cu(APBO)_2$ در فاز جامد در ناحیه cm^{-1} ۱۷۰۰-۲۵۰ ۱۴۵	

۱۴۶.....	شکل ۵-۲۳- طیف UV-Vis لیگاند APO
۱۴۷.....	شکل ۵-۲۴- طیف UV-Vis لیگاند APBO
۱۴۸.....	شکل ۵-۲۵- طیف UV-Vis کمپلکس $\text{Cu}(\text{APO})_2$
۱۴۹.....	شکل ۵-۲۶- طیف UV-Vis کمپلکس $\text{Ni}(\text{APO})_2$
۱۵۰.....	شکل ۵-۲۷- طیف UV-Vis کمپلکس $\text{Cu}(\text{APBO})_2$

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه

خواص کمپلکس‌های دو حلقه ای فلزی موضوع بسیاری از تحقیقات در نیمه دوم قرن بیستم بوده است. تلاش‌های زیادی برای تعیین خصوصیات و عوامل موثر در پایداری این ترکیبات به انجام رسیده است که این تلاش‌ها در ارتباط با کاربرد وسیع این ترکیبات در جنبه‌های مختلف شیمی و زندگی است.

برای تعیین ساختار یک کمپلکس فلزی، ابتدا بایستی با یک سری مفاهیم اساسی و تعاریف مهم آشنا شویم. به همین دلیل، مطالعه را با بیان مختصری از این مفاهیم اساسی، آغاز می‌کنیم. در این فصل، ابتدا توضیحاتی در باره کمپلکس‌ها و کیلیتهای فلزی داده می‌شود. سپس، توضیحاتی در باره طیف‌بینی ارائه می‌گردد که برای تفسیر مهمترین طیف‌ها (مادون قرمز و رامان) جهت تعیین خصوصیات یک ترکیب کمپلکس به کار می‌رود.

۱-۲- ترکیب کمپلکس (ترکیب کئوردینه)

حدود نیم قرن پیش، این پیشنهاد مطرح شد که دنیای ما دنیایی از ترکیبات کئوردیناسیونی است [۱]. ترکیب کئوردیناسیون، ترکیبی است از یک فلز و تعداد معینی از گونه‌ها (یون یا مولکول) که لیگاند نامیده می‌شوند. در این ترکیبات، اتم مرکزی حداقل با یک پیوند داتیو با گروه اتم‌های اطراف خود (لیگاندها) ارتباط برقرار می‌کند. اتم مرکزی در این ترکیبات، معمولاً دارای یک حفره الکترونی است که می‌تواند الکترونهای جفت نشده لیگاند را بگیرد و یک پیوند کئووالانس - کئوردینانس (داتیو) تشکیل دهد.

تعاریف مختلفی برای ترکیبات کئوردیناسیون ارائه شده‌اند. یک تعریف ساده برای ترکیب کئوردیناسیون به این صورت است: "ترکیبی متشکل از یک اسید لوئیس و یک باز لوئیس" که اسید لوئیس

پذیرنده جفت الکترون و باز لويس پذیرنده پروتون (دهنده جفت الکترون) است. در تعريف ديگر، تركيب كئوردينه (كمپلكس) به اتم يا يوني اطلاق مي شود كه يك يا چند الکترون را از اتم‌های دهنده، به صورت اشتراكي، پذيرفته است [۲]. تعريف ديگري كه توسط كمپته نامگذاري ايوپاك ارائه شده [۳]، تركيب كئوردينه را مولكول يا يوني مي‌داند كه در آن به يك اتم (A)، به تعدادي بيش از ظرفيت استوكيومتری آن، اتم‌ها (B) يا گروه‌های ديگري (C) متصل شده‌اند. اتم فلزي A اتم مركزي يا مركز كئورديناسيون و اتم‌های B يا گروه‌های C، ليگاند ناميده مي‌شوند.

عدد كئوردیناسيون (CN) يك يون فلزي در يك تركيب كمپلكس به تعداد اتم‌های دهنده در ليگاند كه مستقيماً به فلز متصلند، اطلاق مي‌شود. در مورد $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ اين عدد برابر ۶ بوده كه برابر مجموع يك ليگاند كلريد و ۵ ليگاند آمونياك است. تعريف ديگر CN، به تعداد جفت الکترون-هایی كه اتم‌های دهنده در ليگاندها در اختيار فلز قرار مي‌دهند، اشاره دارد.

تركيبات كئوردیناسيون در كاتاليزرها، تهيه مواد، نورشيمي و سيستم‌های زيستي اهميت دارند.

۳-۱- نظريه‌های ساختار الکتروني

نظريه پيوند ظرفيتي: اين روش، با به كار بردن اوربیتال‌های هيبريدي و جفت الکترون‌های موجود در مدل‌های الکترون نقطه ای مورد استفاده برای مولكول‌های ساده تر، پيوندها را توصيف مي‌کند. اگر چه اين نظريه به صورتی كه در ابتدا پيشنهاد شد، به‌ندرت قابل استفاده است، ولی روش هيبريد، در بحث مربوط به پيوند، هنوز هم به كار مي‌رود.

نظريه ميدان بلور: اين روش، يك روش الکتروستاتيكي است كه برای توصيف شكافتگی انرژی اوربیتال‌های d به كار مي‌رود. نظريه فوق، تخمینی از سطوح انرژی الکتروني را كه طيف‌های مرئی و فرابنفش تعيين مي‌کنند، ارائه مي‌دهد، اما پيوند را توصيف نمی‌کند.