

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده علوم

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته شیمی گرایش معدنی

کمپلکس های ترپیریدیل استخلاف دار پلاتین (II) و قلع (IV): سنتز، شناسایی و ساختار کریستالی

استاد راهنما:

دکتر بدری زمان مومنی

نگارش:

سید محمد جبرئیل

بهمن ۱۳۹۰

Abbreviations

tpy	terpyridine
trione	1,5-bis(2'-pyridyl)pentane- 1,3,5-trione
tpyO	2,6-bis(2'-pyridyl)-4-pyridone
tpyOH	4'-hydroxy-2,2':6',2''-terpyridine
tpyCl	4'-chloro-2,2': 6',2''-terpyridine
tpyS	2,2':6',2''-terpyridine-4'(1'H)-thione
tpySH	4'-mercapto-2,2':6',2''-terpyridine
'bu	<i>tertiery</i> butyl
Me	methyl
L	ligand
X	halide
MLCT	metal to ligand charge transfer
MMLCT	metal-metal-to-ligand charge transfer
R	alkyl
UV-Vis	ultra violet visible
NMR	nuclear magnetic resonance
DMSO	dimethyl sulfoxide
THF	tetrahydrofuran
DMF	dimethylformamide
COD	1,5-cyclooctadiene
qtpy	quaterpyridine
mcpt	4-methyl-4'-(4-chlorophenyl)-terpyridine

چکیده

از واکنش $[Pt(DMSO)_2Cl_2]$ با لیگاند های تریپیریدینی $tpyO$ و $tpyCl$ و $tpyS$ کمپلکس های $[Pt(tpyOH)Cl]Cl$ و $[Pt(tpyCl)Cl]Cl$ و $[Pt(tpySH)Cl][PtCl_4]_{0.25}Cl_{0.5}$ بدست آمدند. این کمپلکس ها با روش های طیف سنجی 1H NMR و مادون قرمز و آنالیز عنصری شناسایی شدند. همچنین طیف های UV-Vis این ترکیبات تهیه شد و اثر تیتراسیون اسید و باز بر روی آن ها بررسی شد.

از واکنش $SnMe_2Cl_2$ با لیگاند $trione$ و لیگاند های تریپیریدینی $tpyO$ و $tpyCl$ و $tpyS$ کمپلکس های $[Sn(tpyCl)Me_2Cl][SnMe_2Cl_3]$ و $[Sn(tpyOH)Me_2Cl]Cl$ و $[Me_2ClSn(\mu-trione)SnMe_2Cl_2].0.5trione$ و $[Sn(tpySH)Me_2Cl][SnMe_2Cl_3]_{0.5}[Cl]_{0.5}$ بدست آمدند. این کمپلکس ها با روش های طیف سنجی 1H NMR ، ^{119}Sn NMR و مادون قرمز و آنالیز عنصری شناسایی شدند. ساختار کریستالی کمپلکس های $[Sn(tpyCl)Me_2Cl][SnMe_2Cl_3]$ و $[Me_2ClSn(\mu-trione)SnMe_2Cl_2].0.5trione$ نیز بدست آمد و مشخص شد که به طور همزمان قلع پنج کئوردینه و قلع شش کئوردینه در ساختار کریستالی وجود دارد. همچنین طیف ^{13}C NMR ترکیب $[Me_2ClSn(\mu-trione)SnMe_2Cl_2].0.5trione$ به دست آمد و مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

۱	۱.۱ شیمی ابرمولکول ها
۲	۱.۱.۱ شیمی ابر مولکول های فلزی
۴	۲.۱ لیگاند های ۲،۲،۶،۶-ترپیریدین
۸	۳.۱ کمپلکس های فلزی ترپیریدین
۱۰	۴.۱ روش های سنتز کمپلکس های پلاتین (II) شامل لیگاند ترپیریدین
۱۱	۱.۴.۱ واکنش ترپیریدین با K_2PtCl_4
۱۲	۲.۴.۱ واکنش ترپیریدین با $[PtL_2Cl_2]$
۱۳	۳.۴.۱ واکنش ترپیریدین با $cis-[Pt(COD)X_2]$
۱۴	۴.۴.۱ واکنش ترپیریدین با cis and $trans-[PtCl_2(SMe_2)_2]$
۱۵	۵.۱ اسپکتروسکوپی جذبی
۱۶	۶.۱ خواص لومینسانس
۱۹	۷.۱ حالت های غیر متداول پیوند ترپیریدین
۱۹	۱.۷.۱ کئوردیناسیون دو دندان
۲۴	۸.۱ ترکیبات آلی قلع R_nSn_m
۲۷	۹.۱ کمپلکس های بی پیریدین و ترپیریدین عناصر گروه (IVB)
۳۴	۱.۲ ملاحظات کلی

فصل دوم: بخش تجربی

۳۴	۲.۲ حلالها و واکنشگرها
۳۴	۳.۲ وسایل و دستگاههای مورد استفاده
۳۴	۱.۳.۲ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته
۳۴	۳.۳.۲ آنالیز عنصری
۳۵	۴.۳.۲ تعیین نقطه ذوب
۳۵	۴.۲ بازیابی پلاتین

۳۶.....	۵.۲ تهیه پتاسیم تتراکلرو پلاتینات (II)
۳۶.....	۶.۲ تهیه سیس- [دی کلرو بیس (دی متیل سولفو کسید) پلاتین (II)] از پتاسیم تتراکلرو پلاتینات (II)
۳۷.....	۷.۲ تهیه ۵،۱-بیس-(۲-پیریدیل)-پنتان-۵،۳،۱-تری آن
۳۷.....	۸.۲ تهیه ۶،۲-بیس-(۲-پیریدیل)-۴-پیریدون
۳۷.....	۹.۲ تهیه ۴-کلرو-۲،۶:۲،۲-ترپیریدین
۳۸.....	۱۰.۲ تهیه ۲،۶:۲،۲-ترپیریدین-۴-(H-۱)-تیون
۳۹.....	۱۱.۲ سنتز کمپلکس [PtCl(tpyOH)]Cl
۳۹.....	۱۲.۲ سنتز کمپلکس [PtCl(tpyCl)]Cl
۳۹.....	۱۳.۲ سنتز کمپلکس [PtCl(tpySH)][PtCl ₄] _{0.25} Cl _{0.5}
۴۰.....	۱۴.۲ سنتز کمپلکس [Me ₂ ClSn(μ-trione)SnMe ₂ Cl ₂].0.5trione
۴۰.....	۱۵.۲ سنتز کمپلکس [Sn(tpyCl)Me ₂ Cl][SnCl ₃ Me ₂]
۴۱.....	۱۶.۲ سنتز کمپلکس [Sn(tpyOH)Me ₂ Cl]Cl
۴۱.....	۱۷.۲ سنتز کمپلکس [Sn(tpySH)Me ₂ Cl][SnMe ₂ Cl ₃] _{0.5} Cl _{0.5}

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۴۴.....	بخش اول - تهیه و شناسایی ترکیبات اولیه.....
۴۴.....	۱.۱.۳ سیس-دی کلرو بیس-(دی متیل سولفو کسید) پلاتین (II)
۴۴.....	۲.۱.۳ ۵،۱-بیس-(۲-پیریدیل)-پنتان-۵،۳،۱-تری آن
۴۵.....	۳.۱.۳ ۶،۲-بیس-(۲-پیریدیل)-۴-پیریدون
۴۵.....	۴.۱.۳ ۴-کلرو-۲،۶:۲،۲-ترپیریدین
۴۶.....	۵.۱.۳ ۲،۶:۲،۲-ترپیریدین-۴-(H-۱)-تیون
۴۷.....	بخش دوم - بررسی واکنش کمپلکس های پلاتین (II) با لیگاند های ترپیریدیل استخلاف دار
۴۷.....	۱.۲.۳ تهیه و شناسایی کمپلکس [Pt(tpyOH)Cl]Cl
۵۳.....	۲.۲.۳ تهیه و شناسایی کمپلکس [Pt(tpyCl)Cl]Cl
۵۷.....	۳.۲.۳ تهیه و شناسایی کمپلکس [Pt(tpySH)Cl][PtCl ₄] _{0.25} Cl _{0.5}
۶۷.....	بخش سوم - بررسی واکنش کمپلکس های قلع (IV) با لیگاند های ترپیریدیل استخلاف دار
۶۷.....	۷.۲.۳ تهیه و شناسایی کمپلکس [Me ₂ ClSn(μ-trione)SnMe ₂ Cl ₂].0.5trione
۷۷.....	ساختار کریستالی کمپلکس [Me ₂ ClSn(μ-trione)SnMe ₂ Cl ₂]trione

۸۲.....	[Sn(tpyOH)Me ₂ Cl]Cl	تهیه و شناسایی کمپلکس	۶.۲.۳
۸۹.....	[Sn(tpyCl)Me ₂ Cl][SnMe ₂ Cl ₃]	تهیه و شناسایی کمپلکس	۴.۲.۳
۹۸.....	[Sn(tpyCl)Me ₂ Cl][SnMe ₂ Cl ₃]	ساختار کریستالی کمپلکس	
۱۰۲.....	[Sn(tpySH)Me ₂ Cl][SnMe ₂ Cl ₃] _{0.5} [Cl] _{0.5}	تهیه و شناسایی کمپلکس	۵.۲.۳
۱۰۹.....			منابع

فصل اول

مقدمه

۱.۱ شیمی ابرمولکول ها

رشد و توسعه‌ی شاخه‌ی شیمی ابرمولکول ها در بیش از دو دهه گذشته شکل گرفته است. در سال ۱۹۸۷ جین ماری لن^۱ جایزه نوبل شیمی را با تحقیقات در این شاخه از علم شیمی از آن خود کرده است. تعریف های زیادی در زمینه شیمی ابر مولکول ها وجود دارد. لن شیمی ابر مولکول ها را به صورت "شیمی در کنار مولکول ها" تعریف کرده است [۱]. هنگامی که مولکول ها مربوط به اجزاء سیستم‌های شیمیایی پیچیده هستند و نیز به وسیله نیروهای بین مولکولی غیر کووالانسی در کنار هم نگاه داشته شده اند، شیمی ابر مولکول ها وجود دارد [۲]. این نوع سیستم ها اغلب در سیستم های بیولوژیکی طبیعی یافت می شوند، اگرچه در حوزه‌ی تحقیقاتی شیمی، ابر مولکول ها کاملاً غیر طبیعی هستند. متأسفانه اجزاء آنقدر ساده و آسان نیستند که در نگاه اول به نظر می رسند. به طور طبیعی نیرو های بین مولکولی غیر کووالانسی (اغلب کمتر از ۱۰٪ انرژی های پیوند بین مولکولی) ضعیف هستند و در آن ها پیوند (اغلب بیشتر از طول پیوند های بین مولکولی) طویل می باشد. البته این مساله به تنهایی مشکل این شاخه از علم شیمی نمی باشد. به هر حال در چند سال اخیر افزایش چشمگیری در پیشرفت سیستم های ابر مولکول ها با استفاده از نمونه هایی در شیمی کئوردیناسیون مشاهده شده است. در حقیقت مشکل از این نظر وجود دارد که پیوند های لیگاند-فلز طویل نیستند و مشخصاً شامل انرژی بیشتری نسبت به نیروهای غیر کووالانسی مانند نیروهای واندروالسی، π -انباشته و یا پیوند های هیدروژنی هستند. بنابراین تعریف شیمی ابر مولکول ها در اینجا دچار اندکی تناقض می شود [۳].

رشد بیشتر تحقیقات و پژوهش در این شاخه از علم شیمی به سبب نیاز بیشتر به ابزار های کوچک و کوچک تر برای کاربرد در نانو تکنولوژی می باشد که "به دست آوردن و کنترل کردن ماده در ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، با ایجاد پدیده یکتا به همراه کاربرد های جدید" تعریف می شود. تولید ابزار ها در این مقیاس نیاز به

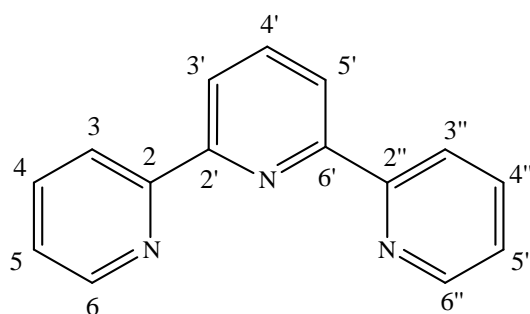
¹ Jean-Marie Lehn

دقت بالا و کنترل زیاد دارد و سنتزهای سنتی و قدیمی آلی در این زمینه از علم و این مقیاس، به هیچ عنوان نیاز دانشمندان را برآورده نمی سازد [۴]. شیمی‌دان‌ها به تنهایی نمی توانند شاخه تکنولوژی مولکولی را به پیش ببرند، اما استفاده از فلزات در تشکیل کمپلکس‌های کئوردیناسیونی یکی از راه‌ها برای رسیدن به اهداف ذکر شده و کنترل کردن آنها می باشد [۵].

۱.۱.۱ شیمی ابر مولکول‌های فلزی

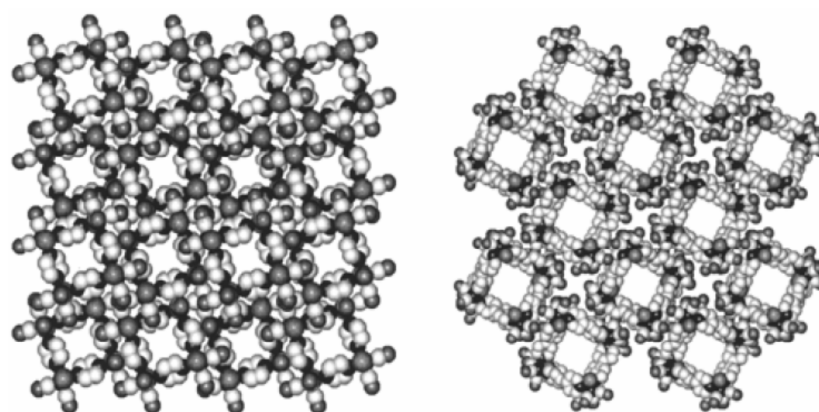
شیمی ابر مولکول‌های فلزی شامل "کاربرد مراکز فلزات واسطه برای کنترل سنتز ساختارهای نوین ابر مولکول‌ها" می باشد [۶]. طیف گسترده‌ای از فلزات واسطه وجود دارند و هر یک از آن‌ها شکل هندسی کئوردیناسیون خاصی را به عنوان اولویت برای انواع لیگاند‌های دهنده ترجیح می دهند [۷]. بنابراین انتخاب یک فلز خاص برای کئوردیناسیون در ساختارهای ابر مولکول‌ها اجازه طراحی ساختارهایی را بر پایه‌ی این کئوردیناسیون می دهد.

کاربرد لیگاند‌های کی‌لیت همچون ترپیریدین، کنترل و پایداری به ساختمان ابر مولکول‌ها می دهد. کمپلکس‌های لیگاند‌های $2,2',6,6'$ -ترپیریدین می تواند با انواع مختلف فلزات در حالات اکسایش متفاوت و در درجه خاصی از تطبیق پذیری سیستم‌ها تشکیل شود. سه اتم دهنده نیتروژن بر روی ترپیریدین یک برهمکنش قوی با یون فلزی ایجاد می کنند و اگر لیگاند در موقعیت ۴ خود دارای یک استخلاف باشد هیچ گونه کایرالیته ناشی از هسته 6MN مشاهده نمی شود که این بر خلاف سیستم‌هایی می باشد که در آن‌ها لیگاند‌های بی‌ترپیریدین تک استخلافی بکار برده شده است. این بدین معناست که ساختار قابل پیش بینی است و نیز یکی از مهمترین ویژگی این نوع از لیگاند‌ها می باشد. شکل ۱-۱ لیگاند $2,2',6,6'$ -ترپیریدین را با شماره گذاری اتم‌های حلقه نشان می دهد.



شکل ۱-۱ ۲،۶،۲-تریپیریدین

چنانچه بخواهیم ترکیبات ابر مولکول ها به عنوان مواد میکرو متخلخل کاربرد داشته باشند، نیاز به چندین ویژگی دارند. آن ها باید چرخه ای با حفره های مناسب که می تواند به وسیله مولکول های کوچک تر قابل دسترسی باشد را دارا باشند. این بدین معنی است که هیچ گونه ارتباط و اتصالی بین مولکول های مختلف نباید وجود داشته باشد و نیز هیچ یون متقابلی که ممکن باشد فضای با ارزش داخل حفره ها را اشغال کرده باشد، وجود نداشته باشد. آن ها همچنین به اندازه کافی باید پایدار باشند تا در برابر جذب به وسیله حلال و یا سایر مولکول های کوچک که حفره ها را بطور موقت پر می کنند، از خود مقاومت نشان دهند. دو نمونه از این ترکیبات در شکل ۱-۲ نشان داده شده است [۱۰].



شکل ۱-۲ ساختار کریستالی ابر مولکول های مسطح دارای حفره

فلزات مختلف موجود در شیمی کئوردیناسیون خواص غیر معمول و جالبی را به ساختار های ابر مولکولی می‌دهند. تحقیقات متعددی در زمینه استفاده از فلزات در تشکیل ابر مولکول ها و خواص فتو فیزیکی و لومینسانس این دسته از ترکیبات از جمله روتنیم (II)، اسمیم (II)، ایریدیم (III) و پلاتین (II) انجام شده است [۸]. یام^۱ تحقیقات وسیعی را روی آلکینیل‌های فلزی به عنوان ترکیبات دارای خواص لومینسانس انجام داد [۹]. همچنین در مقالات متعدد از ابر مولکول ها به عنوان غربال های مولکولی و سنسور های شیمیایی و کاتالیزورها گزارش شده است [۱۰].

۲.۱ لیگاند های ۲،۶:۲،۶-ترپیریدین

ترکیب ۲،۶:۲،۶-ترپیریدین (tpy) از سال ۱۹۳۲ هنگامی که مورگان^۲ و برستال^۳، پیریدین و کلرید آهن (III) بدون آب را در آتوکلاو^۴ حرارت دادند، به دست آمد [۱۱]. ترپیریدین یکی از بیست محصول این واکنش بود و از آن زمان به بعد این سنتز توسعه داده شد تا نتایج مشخص تر و بازده بهتر بدست آید.

لیگاند های ترپیریدین کاربرد های زیادی جدای از استفاده در زمینه شیمی ابر مولکول ها دارند. استفاده از ترپیریدین هایی که در موقعیت^۴ آن ها آریل جایگزین شده است می‌تواند برای تهیه موادی که در رنگ سنجی آهن (II) و همچنین به عنوان ترکیباتی که پتانسیل خوبی برای استفاده در شیمی بالینی دارند، مورد استفاده قرار گیرند. نمونه‌هایی از کاربرد لیگاند های ترپیریدین در تهیه ی مواد لومینسانس و پتانسیل آن‌ها در برچسب های پروتئینی لومینسانس است [۱۲].

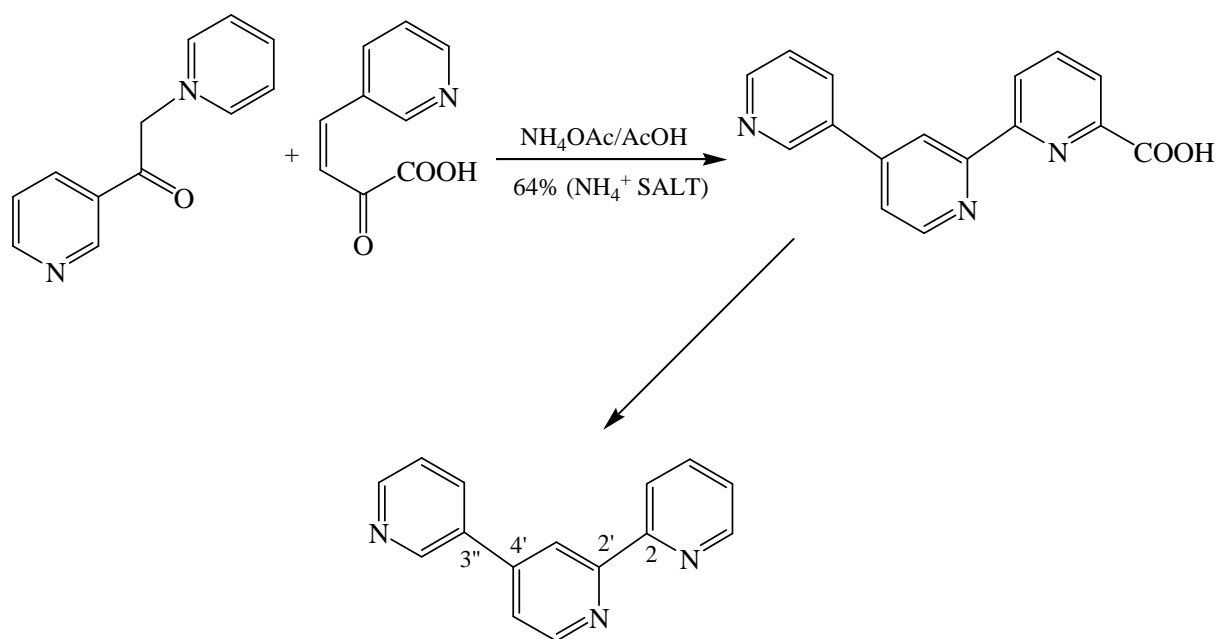
¹ Yam

² Morgan

³ Burstall

⁴ autoclave

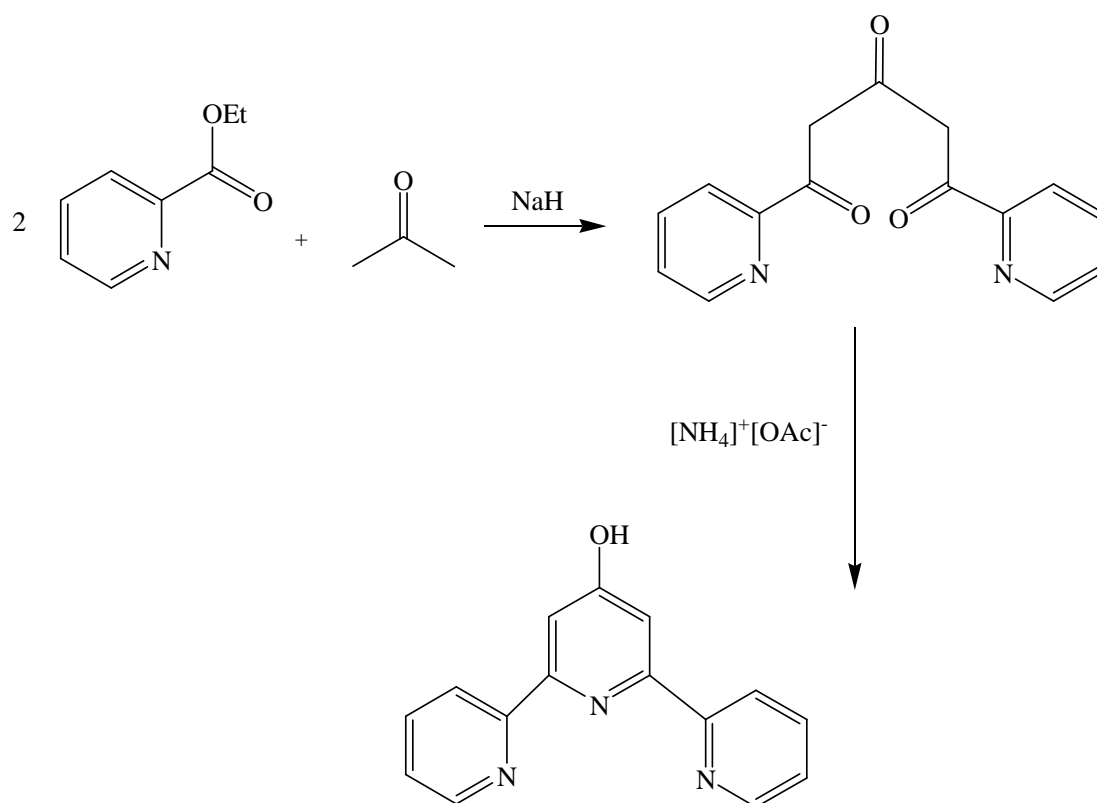
امروزه روش‌های متعددی برای سنتز ترپیریدین‌های استخلاف‌دار وجود دارد، که اساساً بر دو روش استوار هستند: بسته شدن حلقه و جفت شدن حلقه. مثالی از روش بسته شدن حلقه در سنتز کرونک^۱ داده شده است که در واکنش ۱-۱ مشاهده می‌شود [۱۳]. روش دیگر، روش مستقیم جفت شدن حلقه‌های پیریدین است. این روش به دلیل بازده کمتر از ۱۰٪ ترپیریدین، مورد استفاده قرار نمی‌گیرد [۱۲].



روش مفید برای تشکیل مستقیم ترپیریدین همراه با عامل هیدروکسی، به کار بردن استون و ۲- استیل پیریدین به عنوان واکنش دهنده‌ها می‌باشد تا ۴-هیدروکسی ۲،۶:۲،۲-ترپیریدین (tpyOH) تشکیل شود (واکنش ۱-۲) [۱۴]. همچنین این روش می‌تواند برای جایگزینی‌های بیشتر در لیگاند ترپیریدین بکار گرفته شود. این روش برای ساختن بلوک‌های ابر مولکولی خود سازنده، مناسب می‌باشد. در اینجا اتم‌های نیتروژن به صورتی قرار گرفتند که کئوردیناسیون مناسب برای یون فلزی ساختار اکتاهدرال می‌باشد. در سنتز اصلی کرونک اتم‌های دهنده طوری قرار گرفته‌اند که برای هر سه آن‌ها امکان کوردینه شدن به یون فلزی به صورت

¹ Kröhnke

همزمان وجود دارد. واکنش ۱-۲ بسته شدن حلقه تریپیریدین حاوی عامل جایگزین در موقعیت ۴ را نشان می دهد.

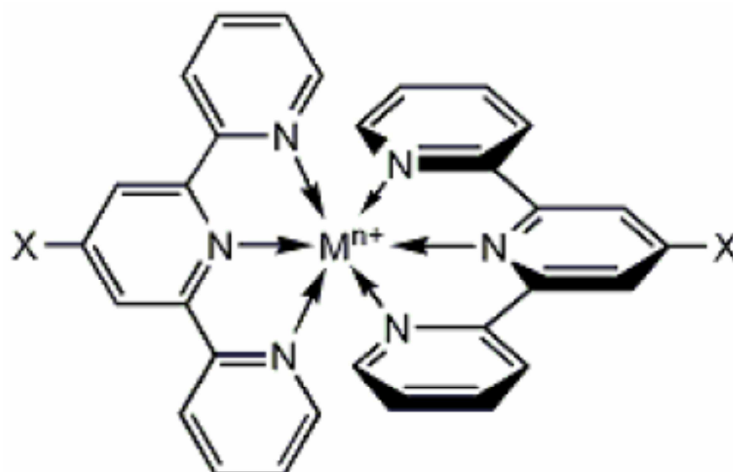


واکنش (۱-۲)

گروه هیدروکسیل، گروه عاملی با کاربردهای زیاد است که می تواند مجموعه ی وسیعی از تریپیریدین های استخلاف دار را فراهم کند. این امر با استفاده از ایجاد موقعیت نوکلئوفیلی که تحت واکنش های جانشینی قرار می گیرند، تحقق می یابد [۱۷-۱۵].

در حال حاضر استفاده از لیگاند های تریپیریدین استخلاف دار به عنوان بلوک های ساختاری در شیمی ابرمولکول ها به طور وسیع و گسترده ای مورد بررسی قرار گرفته اند، زیرا این لیگاند به آسانی به طیف گسترده ای از یون های فلزی کئوردینه می شود و نیز می تواند با عوامل مختلف دیگر نیز جایگزینی داشته باشد. هنگامی که تریپیریدین ۴- استخلاف دار به مرکز فلزی اکتاهدرال کئوردینه می شود، بخش خطی محکمی را تولید می کند

که می تواند رشته های مولکولی را تولید کند. شکل ۳-۱ نشان می دهد که چطور عامل استخلافی روی لیگاند ترپیریدین^{۴-} استخلاف دار، ساختار خطی را در بخشی از کمپلکس فلزی اکتا هدرال بوجود آورده است.



شکل ۳-۱ کمپلکس فلزی هشت وجهی دارای لیگاند ترپیریدین^{۴-} استخلاف دار

سنتز لیگاند های ترپیریدین شامل واحد های نفتالن به منظور دستیابی به روشی برای خود سازی لیگاندها و یا کمپلکسها در فاز جامد بوسیله ی برهمکنش های π -انباشته گروه های نفتالنی طراحی شده است [۱۸]. لیگاندهای ترپیریدینی همچنین در هسته ی اصلی دندریمرهای فلزی به عنوان ابزاری برای تحقیق و بررسی خواص مرتبط با یون های فلزی همچون آهن(II) و کبالت(II) که در مرکز ساختار ماکرومولکول تعبیه شده است، به کار برده می شود [۱۹].

افزودن استخلاف آلکینی بر روی موقعیت^۴ ترپیریدین موجب می شود تا به ساختار هایی با کئوردیناسیون بهتر و قابلیت های مفید تری دست یافته شود. روش های مختلفی برای بدست آوردن این دسته از ترکیبات وجود دارد. برای مثال اتصال مستقیم به ترپیریدین [۲۰] و یا استفاده از فضاگیر هایی^۱ با طول های مختلف تا آلکین را از ترپیریدین جدا کند [۱۵،۱۷،۲۱]. عملکرد آلکین ها به عنوان ابزاری برای داخل کردن کلاسترهای

^۱ spacer

برخی فلزات واسطه [۲۲-۲۴] و در واکنش با کمپلکس های مسطح مربعی پلاتین برای به دست آوردن قطعه های ساختاری بیس ترپیریدین مناسب می باشد [۲۵-۲۶].

۳.۱ کمپلکس های فلزی ترپیریدین

کمپلکس های فلزی $2,2',6,6''$ -ترپیریدین بیش از ۶ دهه است که شناخته شده می باشد. اساساً شیمی کئوردیناسیون این لیگاند های سه دندانه بر اساس قابلیت رنگ سنجی یون های فلزی گسترش یافته است. اخیراً این ترکیبات بخش مهم گستره وسیعی از کاربرد های نوین، شامل استفاده بعنوان حسگرهای نوری در طراحی تبدیل انرژی خورشیدی، حسگرهای محیطی، بلوک های ساختاری ابرمولکول های خودسازنده و جادهنده های فلزی DNA، را به خود اختصاص داده اند [۲۷].

سنتر و شناسایی ترکیبات کئوردیناسیونی ترپیریدین پلاتین (II) با تهیه ی $[Pt(tpyCl)Cl]Cl$ در سال ۱۹۳۴ توسط مورگان و برستال آغاز شد [۲۸]. این کمپلکس و کمپلکس های مربوط به ساختار کلی $[Pt(tpy)X]^{n+}$ به موضوع مهم و فعال در تحقیقات چند سال اخیر تبدیل شده است. تحقیقات زیادی روی کاربرد های Pt(II) که دارای $X = Cl^-, SR^-, OH^-, Me^-; n=1$ یا مشتقات پیریدینی ($n=2$) بعنوان فضاگیر های فلزی DNA انجام شده است [۲۹-۳۲]، همچنین کاستیج^۱ و همکارانش اتصال مشتقات کلر این ترکیبات را به آمینو اسیدها و پپتیدها گزارش کرده اند [۳۳،۳۴]. سینتیک واکنش های جانشینی شامل X های مختلف در لیگاندها نیز بررسی شده است [۳۵]. اخیراً در بررسی های انجام شده خواص فتوفیزیکی [۳۶-۴۰] و الکتروشیمیایی [۴۱] ترکیبات دارای $X = MeCN, NH_3; n=2$ و $X = Cl^-, OH^-, SCN^-, OMe^-, CH_2NO_2^-; n=1$ نتایج این تحقیقات این مطلب را بیان کرد که خواص حالت برانگیخته این دسته از کروموفور ها، شدیداً بستگی به طبیعت لیگاند دهنده (غیر ترپیریدینی) دارد.

¹ Kostic'

اگرچه کارهای زیادی روی کمپلکس‌هایی از نوع $[Pt(tpy)X]^+$ صورت گرفته‌است، اما در چند سال اخیر مطالعات روی شیمی کئوردیناسیون Pt(II) با مشتقات ترپیریدین آن‌ها انجام شده‌است. تعداد زیادی از مشتقات ترپیریدین شناخته شده است و ترکیبات کئوردیناسیونی همراه با فلزات دیگر نیز گزارش شده‌است [۴۲]. کمپلکس‌های متعدد $[Pt(4'-R-tpy)Cl]^{n+}$ که گروه آلکیلی (R) همان فنیل و فنیل استخلاف دار در موقعیت پارامی باشد برای خواص فتولومینسانس مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج محتمل را در توانایی تنظیم خواص لومینسانس انتقال بار فلز به لیگاند (MLCT) حالت برانگیخته در سیستم نشان داد [۳۷، ۴۳]. برخی از کمپلکس‌ها، لومینسانس شدیدی در حالت محلول از خود نشان می‌دهند هنگامی که بقیه غیر نشری هستند. پیوستن استخلاف پیرن^۱ به موقعیت ۴ ترپیریدین منجر به نشر حالت چند گانه از کمپلکس پلاتین (II) می‌شود [۴۴]. افزون بر این کمپلکس تریس آلکیل $[Pt(tbu_3tpy)Cl]^+$ در حالت جامد و محلول منجمد در دمای پایین از خود نشر نشان می‌دهد ولی این محلول در دمای اتاق نشر ندارد [۴۵].

اغلب خواص نوری و فتو لومینسانس حالت برانگیخته MLCT کمپلکس‌های فلزات واسطه پلی‌پیریدین به افزوده شدن عامل الکترون‌دهنده و یا الکترون‌گیرنده روی لیگاند پلی‌پیریدینی بستگی دارد [۴۶]. در برخی موارد تغییرات در سرعت فرسایش غیر تابشی با تغییرات در انرژی حالت MLCT حاصل می‌شود که به وسیله مسیرهایی که سطح پایین انرژی و یا انرژی نزدیک حالت های d-d فلز مرکزی را به وسیله فعالسازی حرارتی شبیه سازی کند، نتیجه می‌شود [۴۷]. در موارد دیگر، تاثیر جانشینی به‌طور گسترده به وسیله تغییرات در ماهیت مدهای ارتعاشی حالت برانگیخته غیرفعال می‌باشد [۴۸] که می‌توان آن را برای کمپلکس‌های بی‌پیریدین دوتره مشاهده کرد [۴۹]. مطالعه بر روی تاثیر استخلاف X در فتوفیزیک کمپلکس $Ru(4-tpy)_2^{2+}$ نشان داد که استخلاف الکترون‌کشنده، بازده کوانتومی و طول عمر فسفرسانس MLCT را افزایش می‌دهد [۵۰]. مطالعات بیشتر بر روی کمپلکس‌های دارای استخلاف در موقعیت ۴ ترپیریدین یون های فلزی d^8 صورت گرفت که شامل کمپلکس‌های دو هسته‌ای بود [۵۱-۵۶]. تاثیرات فتوفیزیک ۵، ۵-دو استخلافی نیز

^۱ pyrene

برای کمپلکس‌های آهن (II) مورد بررسی قرار گرفت [۵۷]. مطابقت مشابهی از خواص فتوفیزیکی توسط گری^۱ و همکارانش برای خانواده کمپلکس‌های پلی پیریدین پلاتین (II) از نوع $[Pt(diimine)L_2]$ (دی ایمین = $2,2'$ -بی پیریدین یا $4,4'$ -دی متیل- $2,2'$ -بی پیریدین و $L =$ پیرازول و $3,5$ -دی متیل پیرازول یا $3,4,5$ -تری متیل پیرازول) نشان داده است که خواص فتوفیزیکی $[Pt(tpyCl)Cl]Cl$ می تواند به وسیله افزایش استخلافات الکترون کشنده کلر روی لیگاند ترپیریدین پذیرنده تغییر یابد [۵۸].

۴.۱ روش های سنتز کمپلکس های پلاتین (II) شامل لیگاند ترپیریدین

اکثر سیستم ها متعلق به کمپلکس های $[Pt(tpy)X]^+$ مسطح مربعی d^8 با ۴ موقعیت کوردینه شونده به وسیله لیگاند سه دندانه ترپیریدین همراه با لیگاند X هستند، اما سیستم های شامل پلاتین (IV) و دیگر سیستم هایی که انواع ترپیریدین کئوردینه شده را دارند نیز شناخته شده است.

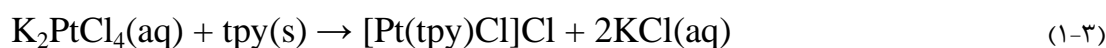
همان طور که قبلا توضیح داده شد اولین گزارش مربوط به تهیه ی کمپلکس پلاتین (II) در سال ۱۹۳۴ توسط مورگان و برستال داده شد که شامل سنتز و واکنش پذیری $[Pt(tpy)Cl]Cl$ است. این کمپلکس کلردار می تواند به عنوان ماده اولیه برای دسته ی وسیع و در حال رشد کمپلکس های ترپیریدین پلاتین (II) استفاده شود. با توجه به حلالیت بالا در آب و حضور لیگاند ناپایدار کلر، این ترکیب، واکنشگر مفیدی برای سنتز محدوده گسترده ای از دیگر کمپلکس های $[Pt(tpy)X]^{n+}$ استفاده شده است.

در اینجا چهار روش سنتزی برای تهیه کمپلکس های $[Pt(tpy)X]^{n+}$ که شرایط واکنش و بازده و مواد اولیه ی متفاوت دارند را شرح خواهیم داد.

¹ Gray

۱.۴.۱ واکنش تریپیریدین با K_2PtCl_4

این روش شامل واکنش محلول آبی K_2PtCl_4 با محلول آبی سوسپانسیون تریپیریدین می‌باشد. در اثر حرارت، نمک مضاعف قرمز رنگ نامحلول $[Pt(tpy)Cl]_2[PtCl_4]$ همراه با محلول نارنجی رنگ $[Pt(tpy)Cl]Cl$ تشکیل می‌شود (واکنش ۱-۳). بازده محصول ثانویه می‌تواند تا ۶۵٪ با حرارت دادن طولانی (۱ تا ۴ روز) به دست آید، اما حرارت اضافی ممکن است منجر به تشکیل $Pt(0)$ گردد [۵۹]. این محققان همچنین تهیه‌ی شکل سیاه رنگ از $[Pt(tpy)Cl]Cl$ را گزارش کردند، اما هیچ گزارش دیگری مبنی بر این مشاهده یافت نشده است.



نمک مضاعف $[Pt(tpy)Cl]_2[PtCl_4]$ که محصول مطلوب سینتیک می‌باشد، بعلت گرد هم آوردن جاذبه الکترواستاتیک مطلوب برهمکنش بین یون‌های مسطح مربعی می‌تواند به صورت دو آبه یا سه آبه جداسازی گردد و به وسیله $HCl(aq)$ جوشان استخراج شود. این نمک مضاعف قرمز رنگ از واکنش $[Pt(tpy)Cl]Cl$ با K_2PtCl_4 نیز می‌تواند تشکیل شود. مورگان و برستال محصول زرد رنگ ثانویه ای را نیز شناسایی کردند که به وسیله $HCl(aq)$ استخراج نمی‌گشت در حالی که همان فرمول تجربی نمک مضاعف قرمز را دارا بود اما حلالیت‌های آنها متفاوت بود ولی شکل ساختار حالت جامد آن مشابه بود. واکنش نمک مضاعف با پیریدین، محصول جانبی $[Pt(tpy)Cl]Cl$ همراه با $trans-[Pt(py)_2Cl_2]$ را دارد [۶۰].

دو تغییر جالب در مورد روش اول گزارش شده است. اول استفاده از حرارت کم مایکروویو دی‌الکتریک در تهیه‌ی $[Pt(tpy)Cl]Cl$ از K_2PtCl_4 همراه با تریپیریدین در آب گزارش شده است که منجر به بازده ۴۷٪ پس از دو بار تابش ۳۰ ثانیه گشت [۶۱]. همچنین عبور گاز گوگرد دی‌اکسید از محلول K_2PtCl_4 در حلال اتانول/آب (۱:۴) همراه با افزایش تریپیریدین منجر به تشکیل $[Pt(tpy)(HSO_3)]Cl$ شد. افزودن گاز

اکسیدکربن پیش از اضافه کردن ترپیریدین باعث شد تا محصول $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{HSO}_3)_2]$ تشکیل و شناسایی شود اما در این قسمت حالت کثوردینه شونگی لیگاند ترپیریدین مورد بحث و بررسی قرار نگرفت [۶۲].

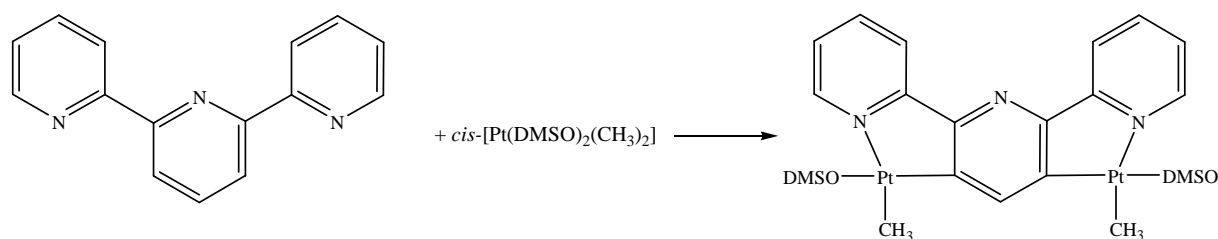
۲.۴.۱ واکنش ترپیریدین با $[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$

واکنش $[\text{Pt}(\text{NCPH})_2\text{Cl}_2]$ با ترپیریدین در DMF منجر به تشکیل نمک مضاعف $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$ به عنوان محصول اصلی می‌شود. بطور مشابه، استفاده از $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$ در متانول منجر به تشکیل کمپلکس $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]$ با بازده ۲۸٪ و کمپلکس $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ با بازده ۳۰٪ می‌شد (واکنش ۴-۱) [۶۳].



L = DMSO, PhCN

واکنش مشابه در حلال استون منجر به تشکیل محصول نمک مضاعف با بازده ۹۴٪ شده است [۶۴]. واکنش $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$ با مشتقات کاتیونی ترپیریدین در کلروفرم منجر به محصول کمپلکس تک فلزی با بازده بالا می‌شود [۶۵-۶۶]. واکنش $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2(\text{R})\text{Cl}]$ (R = Me, Ph) با ترپیریدین در متانول موجب تشکیل محصول $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{R})]^+$ شد [۶۷-۶۸]، اما استفاده از $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2(\text{CH}_3)_2]$ باعث شد تا نتایجی کاملا متفاوت در شیمی بدست آید (واکنش (۵-۱)) [۶۹].



واکنش (۵-۱)