

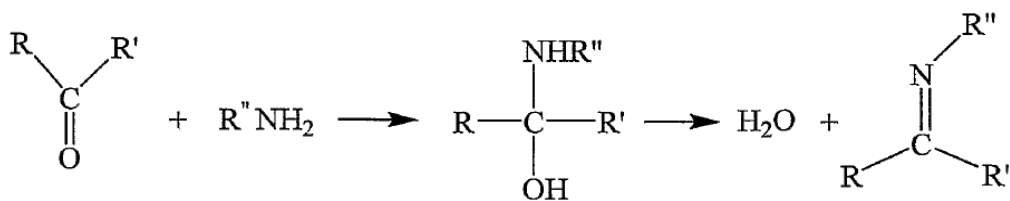
فصل اول

مقدمه

۱-۱- بازهای شیف

مطالعات علمی به طور آشکار نشان می دهد که مطالعه ی سیستم های دارای لیگاند باز شیف عامل اصلی پیشرفت در شیمی معدنی است و این لیگاند ها نقش اصلی را در توسعه شیمی کوئوردیناسیون مدرن دارند [۴-۱]. تعدادی از کی لیت های باز شیف فلزی از دسته N_2O_2 به عنوان سیستم حامل اکسیژن مطالعه شده اند و نقش مهمی را برای فرآیند های زیست معدنی دارند [۶, ۵]. بازهای شیف باز دارنده های فعالی^۱ هستند و می توانند بر روی سطح فلزات جذب شوند [۷].

بازهای شیف ترکیباتی هستند که از واکنش تراکمی ما بین یک آمین نوع اول با یک ترکیب کربونیل دار به وجود می آیند. روش تهیه، شامل واکنش ترکیب کربونیل دار (آلدهید یا کتون) و آمین در مجاور یک عامل آز^۲ توتروپ کننده^۲ و حضور اسید به عنوان کاتالیزور می باشد. طی فرآیند رفلاکس، آب ایجاد شده از سیستم جدا می گردد. ترکیبات کربونیل دار که مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از: آلدهیدها، کتونها، آمینو اسیدها، کاربازیدها و تیوسمی کاربازیدها (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ واکنش کلی تشکیل بازهای شیف

گروه عاملی بازهای شیف $C=N$ می باشد، این ترکیبات می توانند به عنوان دهنده دندان عمل کنند. اگر یک گروه عاملی مناسب مانند (OH, SH, \dots) در مجاورت گروه ایمینی وجود داشته باشد این ترکیبات قادرند به عنوان لیگاند کی لیت دهنده عمل کنند و با یون فلزی واکنش

^۱ Inhibitor

^۲ Azeotroping Agent

دهند. بنابراین می‌توانند بازدارنده‌ی بسیاری از واکنش‌های آنزیمی که به وسیله‌ی یون‌های فلز واسطه کتالیز می‌شوند باشند [۸]. بعضی از بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها به سبب دارا بودن ساختار ویژه دارای خاصیت نوری غیر خطی^۱ می‌باشند که این ترکیبات در دستگاه‌های الکترونیک و فیبرهای نوری که در ساخت دستگاه‌های مخابراتی اهمیت خاصی دارند به کار می‌روند [۹].

۱-۲- تاریخچه بازهای شیف

تاریخ تهیه اولین ترکیب باز شیف به سال ۱۸۴۰ بر می‌گردد که اتلینگ^۲ از واکنش نمک استات مس (II) با سالیسیل آلدهید و آمین، محصول جامد سبز تیره ای را جدا - سازی کرده و نام آن را بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) گذاشت. سپس هوگو شیف^۳ مشتقات آریل و ف نیل این ترکیبات را در سال ۱۸۶۹ سنتز و جداسازی نمود و نشان داد که نسبت لیگاند به فلز در این ترکیبات ۱:۱ می‌باشد [۱۰].

در دو دهه اخیر، انواع زیادی از بازهای شیف متقارن مشتق شده از سالیسیل آلدهید تهیه و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این بررسی‌ها اثر گروه‌های الکترون دهنده و الکترون گیرنده بر فعالیت شیمیایی سالیسیل آلدهید به هنگام تشکیل باز شیف و نیز تاثیر آن‌ها بر رفتار شیمیایی فلز مرکزی کمپلکس مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند [۱۱].

با آن‌که از زمان تهیه و شناسایی اولین باز شیف‌ها بیش از یک قرن می‌گذرد، ولی مطالعات در زمینه سنتز انواع جدید باز شیف‌های متقارن و نامتقارن و نیز بررسی خواص آن‌ها از اوایل دهه هفتاد تاکنون از شدت بیشتری برخوردار بوده است [۱۲].

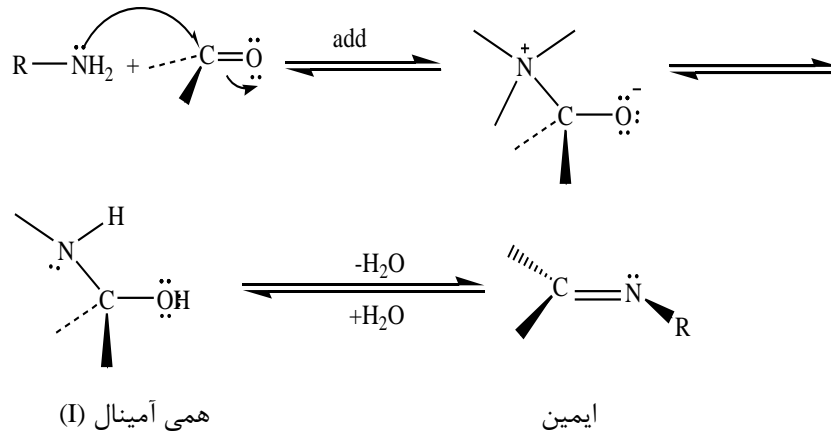
^۱ Non Linear Optic (NLO)

^۲ Etling

^۳ Hugo Schiff

۳-۱- مکانیسم تشکیل بازهای شیف

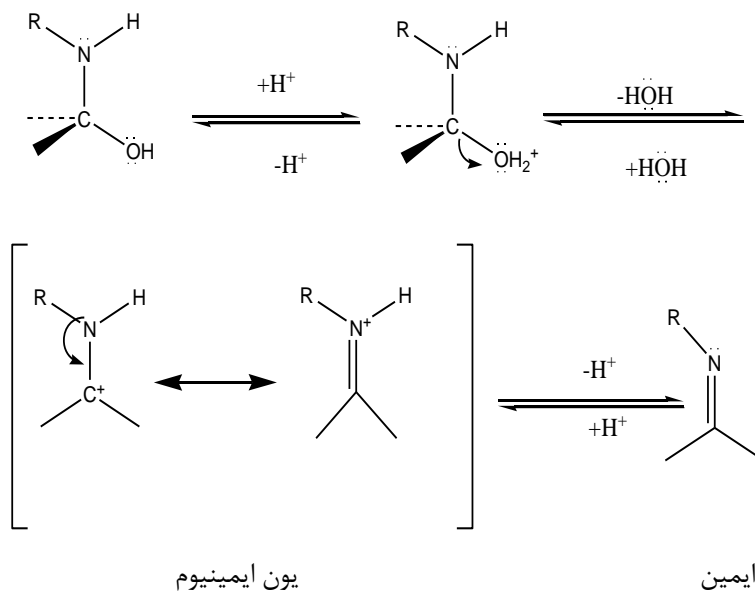
مکانیسم تهیه ایمین ها به صورت زیر است (شکل ۲-۱):



شکل ۲-۱ مکانیسم تشکیل ایمین

مکانیسم حذف آب از همی آمینال توسط هامت^۱ در محیط اسیدی در (شکل ۳-۱) آورده شده

است [۱۳-۱۵].



شکل ۳-۱ مکانیسم حذف آب از همی آمینال

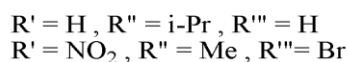
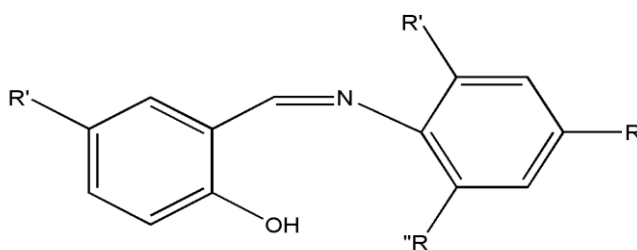
^۱ Hammett

۴-۱- انواع بازهای شیف

این لیگاندها را به روش های گوناگونی دسته بندی می کنند. یک روش دسته بندی آن ها ساختار آن هاست که شامل حلقوی و غیرحلقوی می شود. روش دیگر دسته بندی لیگاندهای باز شیف با توجه به اسکلت اصلی این ترکیبات می باشد. اما روش عمومی تر، تقسیم بندی آن ها بر حسب تعداد اتم های کوئوردینه دهنده در ساختار لیگاند است [۱۶].

۱-۴-۱- بازهای شیف دو دندانه

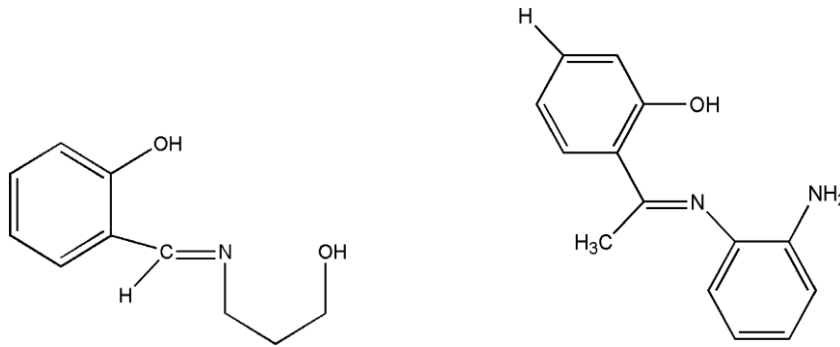
این ترکیبات، گروه های دهنده ی زوج الکترون شامل اتم های S، O و N می باشند. معمولاً اتم نیتروژن مربوط به گروه ایمین از لیگاندهای باز شیف، به عنوان اتم دهنده ی زوج الکترون محسوب می شود. نمونه ای از باز شیف O و N کوئوردینه دهنده (دو دندانه) در شکل (۴-۱) نشان داده شده است [۱۷، ۱۸].



شکل ۴-۱ باز شیف دو دندانه از نوع N و O کوئوردینه دهنده

۲-۴-۱- بازهای شیف سه دندانه

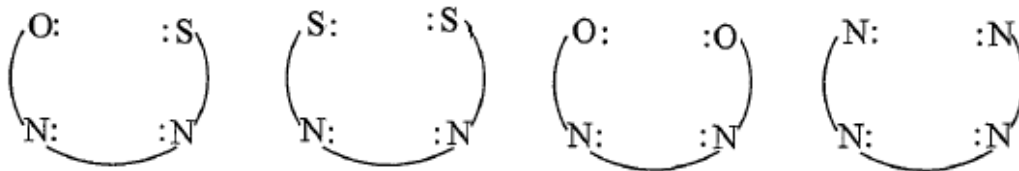
بازهای شیف سه دندانه، دارای اتم های کئوردینه دهنده ONO, NON, NSO در ساختار خود می باشند که در شکل (۵-۱) آورده شده است [۱۹].



شکل ۱-۵ دو نمونه از لیگاندهای باز شیف سه دندانه

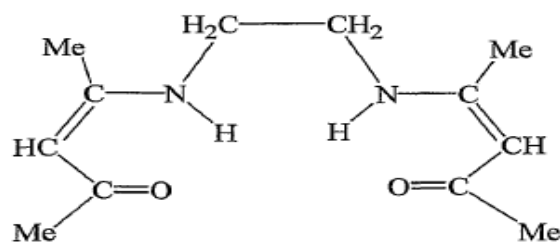
۱-۴-۳- بازهای شیف چهار دندانه

این ترکیبات به صورت N_2O_2 ، N_4 ، N_2SO و N_2S_2 کوئوردینه می شوند و ترکیبات کمپلکس پدیداری را تشکیل می دهند. بازهای شیف مزبور می توانند به صورت ایزومری وجود داشته باشند [۲۰]. بازهای شیف در شیمی کوئوردیناسیون به صورت گسترده مورد بررسی قرار گرفته اند (شکل ۱-۶).

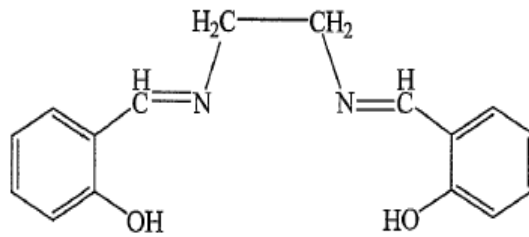


شکل ۱-۶ انواع لیگاندهای باز شیف چهار دندانه

انواع اولیه ی این ترکیبات از واکنش استیل استون یا سالیسیل آلدهید با اتیلن دی آمین، سنتز شده اند (شکل ۱-۷ و ۱-۸).



شکل ۱-۷ باز شیف استیل استون اتیلن دی ایمین

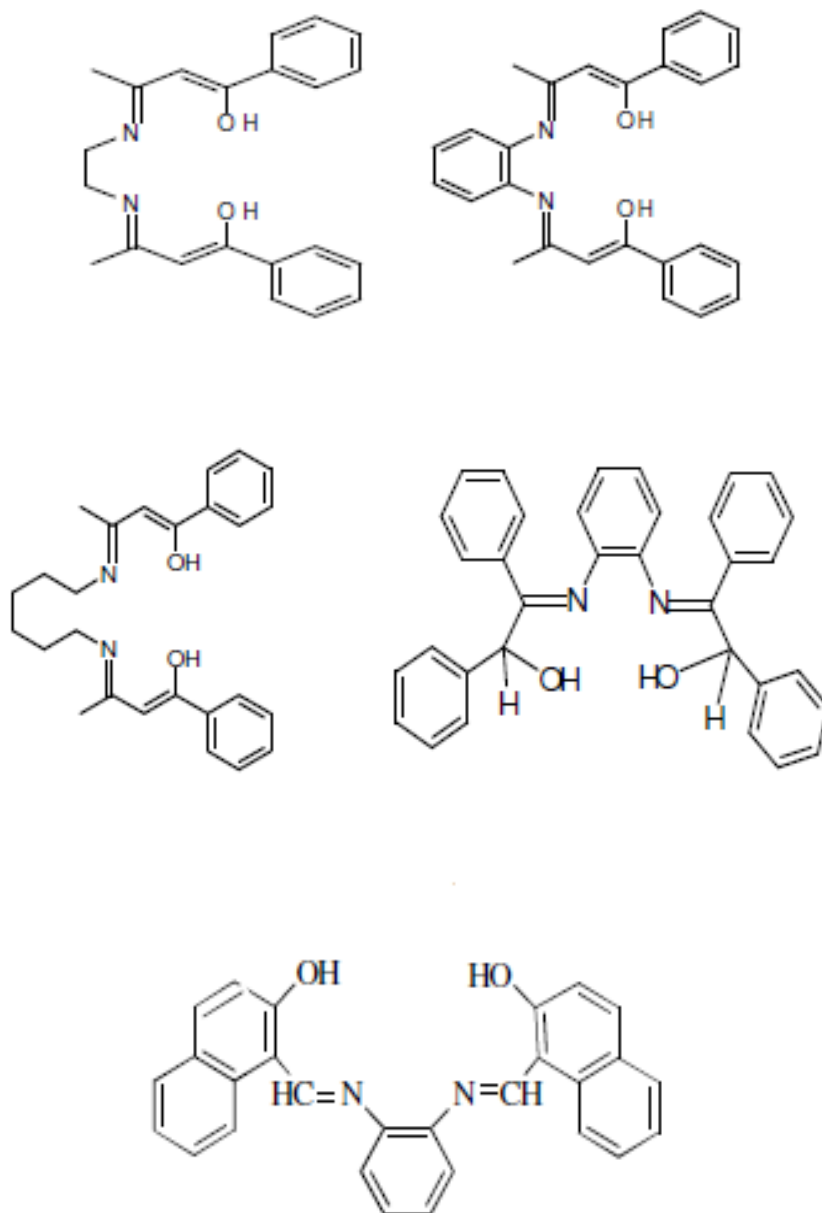


شکل ۸-۱ باز شیف سالیسیل آلدهید اتیلن دی امین

بازهای شیف چهار دندانه با گروه‌های دهنده N_2O_2 می‌توانند با یون‌های فلزی مختلف کوئوردینه شوند که مورد مطالعه و توجه محققین قرار گرفته است [۲۶-۲۱]. کمپلکس‌های لیگاندهای باز شیف به عنوان بالابرنده^۱ اکسیژن و کاتالیز اکسایشی مطالعه شده اند [۲۷، ۲۸].

علاوه بر این کمپلکس‌هایی از تغییر فلزات یونی (II) که شامل مشتقاتی از سالیسیل آلدهید و دی آمین را در بر می‌گیرند مورد توجه قرار گرفتند زیرا از پتانسیل آن‌ها به عنوان کاتالیست برای الحاق اکسیژن به لایه‌های آلی استفاده می‌شود [۳۲-۲۹]. بازهای شیف چهار دندانه کمپلکس دهنده‌های ج البی هستند زیرا کی لیت‌های فلزی پایداری را با تعداد محدودی از یون‌های فلزی مانند $Cu(II)$ ، $Ni(II)$ ، $Co(II)$ ، $Co(III)$ ، $Pd(II)$ و $Pt(II)$ تشکیل می‌دهند. نمونه‌هایی از بازهای شیف چهار دندانه در شکل (۹-۱) نشان داده شده است [۳۳، ۳۴].

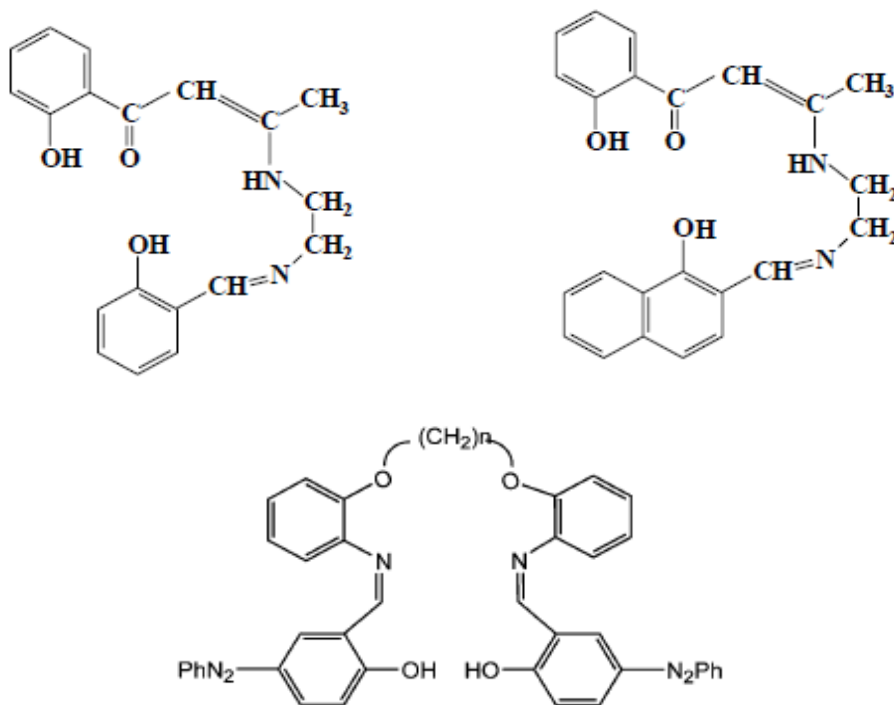
^۱ Uptake



شکل ۱-۹ مثالهایی از بازهای شیف چهار دندانه N_2O_2

۱-۴-۴- بازهای شیف پنج و شش دندانه

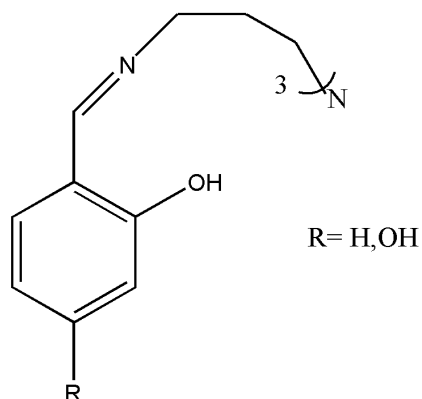
این ترکیبات کمتر مورد مطالعه قرار گرفته اند. سه نمونه از بازهای شیف پنج دندانه N_2O_3 و شش دندانه N_2O_4 کوئوردینه دهنده، در شکل (۱-۱۰) نشان داده شده اند [۳۶، ۳۵].



شکل ۱-۱۰ مثال‌هایی از بازهای شیف پنج و شش دندانه

۱-۴-۵- بازهای شیف هفت دندانه

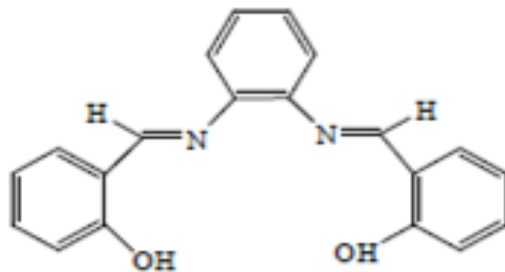
لیگاندهای باز شیف هفت دندانه N_4O_3 از واکنش تراکمی تریس (۳-آمینو پروپیل) آمین (tpt) با سالیسیل آلدهیدهای دارای استخلاف‌های گوناگون تهیه شده‌اند و شیمی کوئوردیناسیون آنها با تعدادی از یون‌های فلزی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۳۷]. در شکل (۱-۱۱) یک نمونه باز شیف هفت دندانه نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۱ باز شیف هفت دندانه N_4O_3 غیر حلقوی

۱-۴-۶- بازهای شیف سالن^۱

این لیگاند ها از نوع لیگاند های باز شیف متقارن بوده که چون در سنتز آن ها از مشتقات سالیسیل آلدهید و دی آمین استفاده می شود به این نام مشهور می باشند (شکل ۱-۱۲). البته لیگاندهای سالن را براساس نوع مشتق سالیسیل آلدهیدی و آمین به کار رفته نام گذاری می کنند، به عنوان مثال اگر از مشتق "اورتو هیدروکسی استوفنون" به عنوان سالیسیل آلدهید و "اتیلن دی آمین" به عنوان آمین استفاده شود، به این لیگاند، "هاپن"^۲ می گویند. بنابراین تمام بازهای شیف که بر پایه سالیسیل آلدهید و ترکیباتی مشابه اتیلن دی آمین باشند را با نام کلی سالن به کار می برند، بدین ترتیب لیگاندهای سالن دارای تنوع و قلمرو وسیعی در شیمی معدنی می باشند. کمپلکس های زیادی شامل لیگاندهای سالن با یون های فلزی مختلف سنتز و معرفی شده اند که در بین آن ها کمپلکس های مربوط به Cu، Zn، Co، Vo و Mn اهمیت بیشتری دارند، زیرا نقش مهمی را در سیستم های بیولوژیکی ایفا می کنند [۳۸].



شکل ۱-۱۲ نمونه ای از لیگاند باز شیف Salen

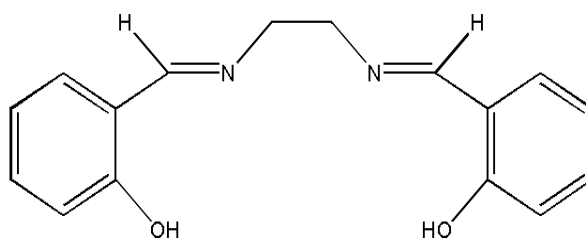
۱-۵- نامگذاری اختصاری ترکیبات باز شیف

برای نام گذاری این ترکیبات، ترجیحاً از نام اختصاری استفاده می کنند که این نام از مواد اولیه - ی کربونیل دار یا آمینی گرفته می شود به قسمی که در ابتدا نام پیش ماده ی فرمیل یا کتونی و

^۱ Salen

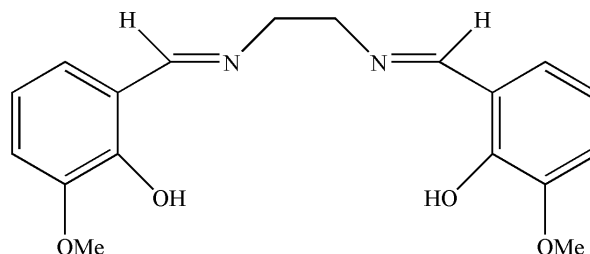
^۲ Hapen

سپس نام آمین استفاده شده ذکر می شود. مثلاً $N'-N$ - بیس (استیل استون) اتیلن دی ایمین و یا بالعکس، در ابتدا نام آمین و سپس نام فرمیل یا کتون آورده می شود مانند $N'-N$ - بیس اتیلن استیل استوناتو، که به هر دو به طور اختصار "acacen" گفته می شود و $N'-N$ - بیس (سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین، شکل (۱-۱۳)، به نام "salen" گفته می شود.



شکل ۱-۱۳ N', N - بیس (سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین

اگر استخلاف ساده ای به باز شیف اضافه شود، در ابتدا، نام اختصاری گروه استخلاف شده می - آید. مثلاً $N'-N$ - بیس (۳- متوکسی سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین. شکل (۱-۱۴)، به نام ۳- متوکسی سالن گفته می شود.



شکل ۱-۱۴ N', N - بیس (۳-متوکسی سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین

بازهای شیف پنج دندانه ای گزارش شده اند که دو اتم کی لیت دهنده آن نیتروژن و اتم های دیگر کی لیت دهنده، نیتروژن، سولفور یا ترکیبی از هر سه اتم می باشند [۳۹]. اما بیشترین باز شیفی که مورد مطالعه قرار گرفته است، باز های شیف چهار دندانه ای هستند. کمپلکس های فلزی مشتقات سالیسیل آلدهید و دی آمین، کاتالیزورهای بالقوه ای جهت نفوذ اکسیژن به یک

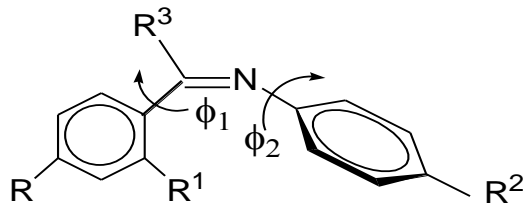
بستر آلی هستند. لیگاندهای چهار دندانه‌ای در اثر کی لیت با یکی از فلزات با عدد اکسایش بالا، کمپلکس‌های مسطح را به وجود می‌آورند. حلالیت و خواص الکترونی کی لیت‌های فلزی در اثر وجود استخلاف‌های مختلف تفاوت دارند [۱۶]. برای افزایش سرعت تهیه ایمین، بهترین pH، بین ۴ و ۵ می‌باشد، و معمولاً این واکنش‌ها در pHهای کمتر از این مقدار، دارای سرعت کمتری هستند [۴۰].

با توجه به این که بازهای شیف دارای گروه عاملی ایمینی می‌باشند و در ساختار آنها نیتروژن وجود دارد بنابراین از طریق جفت الکترون غیر پیوندی نیتروژن با یون های فلزی پیوند برقرار می‌کنند [۱۶، ۴۱]. هنگامی که پیوند ایمینی با یک یا چند اتم دهنده مانند اکسیژن، گوگرد و نیتروژن، در یک ترکیب به کار می‌روند، لیگاندهای کی لیت یا درشت حلقه‌های دو یا چند دندانه ایجاد می‌کنند. بنابراین، این ترکیبات نقش مهمی را در توسعه شیمی کوئوردیناسیون ایفا کرده و کمپلکس‌های بسیار پایداری را با اکثر فلزات واسطه تشکیل می‌دهند. با توجه به این که کمپلکس‌های باز شیف بسیار مشابه ترکیبات موجود در جانداران نظیر پروتئین ها و آنزیم‌های فلزدار هستند که کنترل کننده اعمال مهم زیستی و حیاتی در سلول ها می‌باشند، سنتز این کمپلکس‌ها و مطالعات بر روی آنها از توجه روز افزونی برخوردار می‌باشد [۴۲].

۱-۶- شیمی فضایی بازهای شیف

پیکربندی بازهای شیف به طور غیر معمول در امتداد محور C-N به وسیله زاویه Φ_2 می‌چرخد، در حالی که حلقه‌های آروماتیک بخش‌های آلدئیدی مسطح اند. شکل (۱-۱۵) نشان می‌دهد که گروه آزومتین و کربن آریل در یک صفحه قرار دارند ($\Phi_1 \approx 0^\circ$) [۴۳، ۴۴]. ماهیت ساختار غیر مسطح بازهای شیف با مجموع اثرات الکترونی و فضایی شناخته می‌شود [۴۵]، برای مثال استخلاف‌های الکترون پذیرنده در بخش ایمینی، R^2 ، به خوبی استخلاف‌های آلکیل و آریل، R^2 ، مقدار زاویه Φ_2 را زیاد می‌کند [۴۶]، در حالی که اگر R^2 یک

استخلاف الکترون دهنده باشد این زاویه را کاهش می دهند، با این وجود ، این ارتباط خصوصاً در حالت کریستالی درست نیست [۴۷].



$R, R^v = H, \text{ alkyl}, \text{ Ar}, \text{ halid}, \text{ NO}_v, \text{ COOH}, \text{ CN}; R^1 = H, \text{ OH}$

$R^v = H, \text{ alkyl}, \text{ Ar}$

شکل ۱-۱۵ قرار گرفتن گروه آزومتین و کربن آریل در یک صفحه

۷-۱- کمپلکس‌ها

در شیمی معدنی ترکیباتی وجود دارند که در آن ها اتم مرکزی حداقل با یک پیوند داتیو با گروه اتم‌های اطراف خود (لیگاندها) ارتباط برقرار می کند. در این ترکیبات اتم مرکزی گیرنده جفت الکترون می باشد، چنین ترکیباتی را کمپلکس می نامند. اکثر عناصر جدول تناوبی اعم از فلزات گروه اصلی، فلزات گروه واسطه و غیر فلزات می توانند کمپلکس تشکیل دهند. تا سال ۱۸۹۶ ساختمان کمپلکس‌ها مشخص نشده بود اما در این سال آلفرد ورنر^۱ پدر شیمی کوئوردیناسیونی نظر خود را در مورد ساختمان کمپلکس‌ها ارایه کرد، قبل از ورنر دانشمندی به نام یورگنسن^۲ برای برخی از کمپلکس‌ها ساختارهایی تعیین کرده بود که با اعلام نظریه ورنر اشتباه بودن این ساختارها مشخص شد . به طور کلی کمپلکس‌ها به سه دسته تقسیم می - شوند: کمپلکس‌های ورنر یا کلاسیک، کمپلکس‌های آلی فلزی، کمپلکس‌های کلاستر یا خوشه - ای. مطابق این طبقه‌بندی، کلیه کمپلکس‌هایی که حاوی پیوند فلز- کربن نیستند در گروه اول قرار می گیرند. گروه دوم شامل ترکیباتی هستند که در آنها فلز به طور مستقیم با کربن پیوند

^۱ Alferd Verner

^۲ Jurgensen

تشکیل می دهد و دسته آخر شامل ترکیباتی است که در آنها اتم مرکزی گروهی از فلزات می باشد که با هم پیوند تشکیل می دهند.

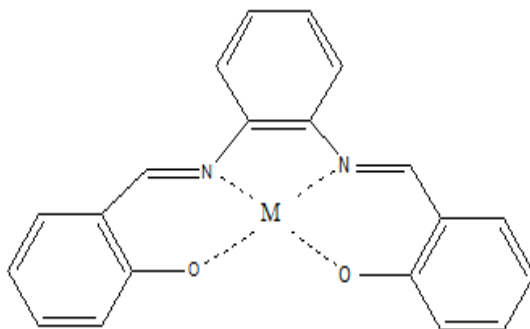
ترکیبات کوئوردیناسیونی یا کمپلکس ها نقش بسیار مهمی در زندگی بشر دارند که می توان کاربرد این ترکیبات را در شیمی تجزیه، سنتز ترکیبات آلی و معدنی و درک فرآیند های زیست شناسی ملاحظه نمود. یک دسته از این ترکیبات که اهمیت زیادی در مطالعه مدل های سیستم های زنده دارند کمپلکس های باز شیف می باشند [۴۸].

۱-۷-۱- کمپلکس های باز شیف

یکی از خواص لیگاندهای باز شیف این است که می توانند با یون های فلزات، کمپلکس های نسبتا پایدار تشکیل دهند و کمپلکس های باز شیف را ایجاد می کنند از این رو یکی از کاربردهای بازهای شیف این است که برخی از آنها به صورت کمپلکس با یون های فلزی تهیه شده و مورد استفاده قرار می گیرند [۴۹].

کمپلکس های باز شیف ساختارهای متفاوتی دارند که این تنوع ساختار به فلز ک وئوردینه شونده ای که مورد استفاده قرار گرفته است مربوط می شود. همچنین باز شیف استفاده شده در تهیه کمپلکس نیز در تعیین ساختار آن سهم می باشد، به عنوان مثال هنگامی که از یون های کبالت و نیکل در تهیه کمپلکس استفاده می شود، این یون ها بیشتر ترجیح می دهند که کمپلکس های مربع مسطح و هشت وجهی تشکیل دهند، در حالی که اگر از یون مس (II) استفاده شود بیشتر کمپلکس هایی با ساختار چهار وجهی تشکیل می شود. معمولا بازهای شیف چهار دندانه با یون های فلزی کی لیت تشکیل می دهند که کمپلکس های با ساختار مسطح مربع ایجاد می کنند [۵۰]. کمپلکس های باز شیف یکی از مهمترین مدل های شیمی فضائی در شیمی کوئوردیناسیون فلزات واسطه و فلزات گروه اصلی به شمار می روند که این ناشی از تنوع ساختار و امکان سنتز این کمپلکس ها می باشد [۵۱]. بیشتر لیگاندهای باز شیف که از سالیسیل

آلدهید و اتیلن دی آمین تهیه شده اند، عموماً لیگاندهای چهاردندانه می باشند و اتم های دهنده آن ها گروه اتم های ONON هستند [۱۹]، هم چنین بازهای شیف دو دندانه NO با روتنیوم کمپلکس های پایداری تشکیل می دهند [۵۱]. لیگاند سالوفن^۱ نیز می تواند مانند لیگاند های ONNO، چهار دندانه عمل کند و یک حلقه مسطح تشکیل دهد (شکل ۱-۱۶) [۱۹]. کمپلکس های باز شیف به دلیل داشتن خواص کاتالیزوری، خاصیت کریستال مایع^۲، خواص دارویی و نیز به عنوان مدلی برای آنزیم ها جهت بررسی ساختار، ماهیت و عملکرد آن ها در سیستم های بیولوژیکی مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته اند. به همین دلیل سنتز و بررسی ویژگی های ساختاری و اسپکتروسکوپی آنها در شیمی کوئوردیناسیونی اهمی ت زیادی دارد [۴۸].



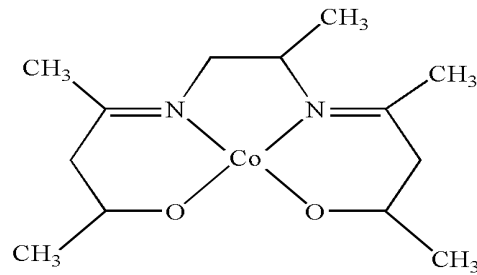
شکل ۱-۱۶ کمپلکس تشکیل شده از لیگاند سالوفن

۱-۷-۲- کمپلکس های باز شیف با فلزات واسطه

کمپلکس های فلزات واسطه ی لیگاندهای باز شیف چند دندانه، مخصوصاً چهار دندانه، کاربرد - های زیادی در شیمی مواد و کاتالیزور ها دارند. بازهای شیف با اتم های نوع N_2O_2 محیط کوئوردیناسیون خوبی برای انواع یون های فلزی فراهم می کنند (شکل ۱-۱۷) [۵۲].

^۱ Salophen

^۲ Liquid Crystal



شکل ۱-۱۷ کمپلکس Co(II)acacen

بسیاری از کمپلکس های باز شیف در واکنش های مختلف، در دماهای بالا ($> 100^{\circ}\text{C}$) و در حضور رطوبت، فعالیت های کاتالیزوری فوق العاده ای دارند. با توجه به اینکه کمپلکس های باز-های شیف، بسیار مشابه ترکیبات موجود در بدن جانداران، به خصوص پروتئین ها و آنزیم های فلزدار که کنترل کننده ی اعمال مهم زیستی و حیاتی در سلول ها می باشند، هستند بدین علت سنتز کمپلکس های بازهای شیف و مطالعه خواص شیمیایی و فیزیکی آن ها از توجه و علاقه ی روز افزونی برخوردار می باشد [۵۳، ۵۴].

۱-۸- پلاتین

از سال ۱۸۲۰ به بعد فلز پلاتین بسیار مورد توجه قرار گرفت چون، می توانست کمپلکس هایی تشکیل دهد که از لحاظ سرخستگی بی اثر هستند و به راحتی جداسازی و شناسایی می شوند. پلاتین با عدد اتمی ۱۹۵/۰۸ فلزی است سنگین، سفید مایل به خ اکستری، نرم و چکش خوار با چگالی $21/45 \text{ g. cm}^{-3}$ و نقطه ذوب 1773°C . پلاتین فلزی نجیب است که در برابر اسید ها مقاوم بوده و تنها اسید بسیار قوی تیزاب سلطانی که مخلوطی از HNO_3 و HCl با نسبت حجمی به ترتیب ۴ به ۱ است آن را حل کرده و یون های هگزاکلروپلاتینات (IV) را تشکیل می دهد.



قلیاهای مذاب و پراکسیدهای قلیایی هم می‌توانند بر پلاتین اثر کنند. پلاتین در ترکیب هایش می‌تواند یک، دو، سه، چهار و شش ظرفیتی باشد. فلز پلاتین می‌تواند حجم زیادی از گاز هیدروژن را در خود جذب کند [۵۵].

۱-۸-۱- حالت‌های اکسایش پلاتین

از متداول‌ترین حالت‌های اکسایش برای پلاتین، صفر، +۲ و +۴ می‌باشد. بیشتر ترکیباتی که پلاتین در آنها دارای حالت‌های اکسایش فرد است در گونه‌های دو هسته‌ای وجود دارد [۵۶]. پلاتین صفر دارای آرایش الکترونی $5d^10$ می‌باشد، از متداول‌ترین اعداد کوئوردیناسیون برای این حالت اکسایش چهار، سه و دو است [۵۷-۵۸]. در نتیجه‌ی کوئوردینه شدن چهار لیگاند خنثی به فلز، کمپلکس حاصل از نظر کوئوردیناسیون اشباع خواهد شد. پایداری کمپلکس‌های پلاتین صفر مربوط به لیگاند‌های دهنده‌ی پیوند سیگما است که در بعضی موارد قادر به پذیرفتن π نیز می‌باشند [۵۹].

متداول‌ترین و فراوان‌ترین حالت اکسایش برای پلاتین که تاکنون شناسایی شده است حالت اکسایش (II) می‌باشد. بیشتر کمپلکس‌های پلاتین (II) دارای شکل مسطح مربعی بوده و ۱۶ الکترونی می‌باشند. این کمپلکس‌ها از لحاظ کوئوردیناسیون غیر اشباع بوده و در نتیجه‌ی اکسایش به کمپلکس‌های هشت وجهی، که در آن‌ها پلاتین دارای حالت اکسایش (IV) است، تبدیل می‌شوند و پلاتین (IV) دارای آرایش الکترونی $5d^6$ بوده و کمپلکس‌های دارای پلاتین با این حالت اکسایش، دیامغناطیس می‌باشند.

تمامی کمپلکس‌های پلاتین (IV) دارای ساختار هشت وجهی و یا تقریباً هشت وجهی می‌باشند. اگر چه این کمپلکس‌ها از نظر سینتیکی بی‌اثر هستند، اما در نتیجه انجام واکنش‌های حذفی کاهشی به کمپلکس‌های دارای پلاتین (II) تبدیل می‌شوند [۶۰].

۱-۸-۲- مروری بر کمپلکس‌های پلاتین در حالت‌های اکسایش مختلف

کمپلکس‌های Pt(II)

پلاتین(II) تمایل زیادی برای تشکیل پیوند با لیگاند های هالوژن، سیانید، فسفین های نوع سوم و سولفیدها (R_2S) دارد و تمایل آن به لیگاند های اکسیژن دار و فلئوئور اندک است. پیوند قوی اتم‌های الکترون دهنده‌ی سنگین نظیر فسفر با Pt قسمتی مربوط به تشکیل پیوند π می‌باشد [۶۱].

کمپلکس‌های Pt(IV)

کمپلکس‌های پلاتین(IV) از گونه های کاتیونی مثل $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ تا آنیونی مانند $K_2[PtCl_6]$ وجود دارند. مهم‌ترین آن‌ها هگزاکلروپلاتینات‌های سدیم یا پتاسیم هستند که مواد اولیه برای سنتز سایر ترکیبات هستند. اسید آن‌ها که اسید کلروپلاتینیک نامیده می‌شود یک نمک اکسونیوم $(H_3O)_2PtCl_6$ است. وقتی محلول Pt در تیزاب سلطانی با محلول پلاتین در اسید هیدروکلریک سیر شده از کلر را تبخیر کنیم این اسید به صورت بلورهای نارنجی رنگ به دست می‌آید [۶۲].

پلاتین تمایل زیادی به دهنده های گوگرددار مثل SO_2 و SO_3 دارد که بیشتر از طریق اتم S کوئوردینه می‌شوند.

۱-۸-۳- کمپلکس‌های پلاتین

برای اولین بار، شیمی کمپلکس‌های پلاتین در دهه ۱۸۲۰ مورد توجه قرار گرفت. زمانی که یک داروساز دانمارکی به نام زایس^۱ محلولی از پتاسیم هگزاکلروپلاتینا ت(IV) را در اتانول جوشاند و پس از سرد کردن، کریستال های سوزنی شکل زرد رنگ از اولین کمپلکس های

^۱ Zeise

پلاتین را به دست آورد، یعنی $K[Pt(C_7H_7)Cl_3].H_2O$ که غالباً نمک زایس گفته می‌شود، نمک زایس یک ترکیب یونی است.

ساختار این آنیون به شکل مسطح مربع بوده و سه گوشه ی آن را لیگاندهای کلر، و اتیلن گوشه چهارم را اشغال کرده که اتیلن بر صفحه عمود است. از آن زمان به بعد پلاتینیوم به عنوان عنصر مهم در شیمی معدنی مورد توجه قرار گرفت.

اخیراً با پیشرفت Pt-NMR، ایزوتوپ پلاتینیوم ۱۹۵ که در طبیعت دارای فراوانی ۳۳/۷ درصد است و اسپین هسته‌ای $I=1/2$ را دارد، به دلیل قابلیت جفت شدن با دیگر هسته‌ها مورد توجه قرار گرفته است. حضور یا عدم حضور چنین جفت‌هایی شواهد ارزشمندی را فراهم می‌کند که اساس نتیجه‌گیری‌های ساختاری برای فرضیه‌های مکانیسمی واکنش‌های کمپلکس‌های آلی پلاتینیوم می‌باشند. تعداد زیادی از ترکیبات که در آن‌ها فلز پلاتین عدد اکسایش (I) را دارد نیز مشاهده شده است.

ترکیباتی که حالت اکسایش (III) و (V) دارند کمیابند و ترکیبات با حالت اکسایش (VI) فقط وقتی مشاهده شده که پلاتین با لیگاند-های فلوئور یا اکسیژن احاطه شده باشد.

کمپلکس‌های پلاتین نسبتاً به راحتی اکسایش یافته یا با فرآیندهای دو الکترونی بین سه حالت اکسایش اصلی کاهش می‌یابند. بنابراین واکنش‌های حذفی^۱ و اکسایشی^۲ - افزایشی آن بسیار معروف‌اند.

علاوه بر این زمانی که ژئومتری غالب برای حالت اکسایش (IV) اکتاهدرال است، واکنش افزایشی - اکسایشی همراه با افزودن دو جزء به پلاتین و واکنش حذفی - کاهش همراه با از دست دادن دو جزء از پلاتین می‌باشد که این دو واکنش هر دو به طور خاصی مطلوب هستند.

^۱ Oxidative Addition

^۲ Reductive Elimination

هر چند پلاتین صفر ژئومتری های متنوع تری را نسبت به دو حالت اکسایشی دیگر نشان می دهد، اما از دست دادن لیگاندها برای تشکیل کمپلکس پلاتین (۰) دو کوئوردینه رایج تر است. این مسئله یعنی واکنش $Pt(II) \rightleftharpoons Pt(0)$ واکنش های افزایشی - اکسایشی و حذفی - کاهششی را ممکن ساخته که همراه با افزایش یا از دست دادن دو جزء می باشد [۵۹].

۱-۸-۴ - فلزات گروه پلاتین (PGMs)^۱

فلزات گروه پلاتین که شامل ۶ عنصر در گروه های ۸-۱۰ جدول تناوبی هستند، اغلب در طبیعت یافت می شوند، این عناصر شامل Pd, Rh, Ru (اعداد اتمی ۴۶-۴۴) و هم چنین Pt, Ir, Os (اعداد اتمی ۷۸-۷۶) هستند. این عناصر دو به دو دارای خواص مشابهی هستند مثل Pt و Pd که هر دو قابلیت مفتول شدن دارند و کاتالیست های فعال را تشکیل می دهند، Rh و Ir نسبت به حمله شیمیایی و اکسایش مقاوم اند.

PGM ها که در تکنولوژی دارای اهمیت خاصی هستند و بسیار کمیابند. پلاتین یکی از این فلزات با فراوانی 10^{-6} درصد است، در حالی که عناصر دیگر این گروه دارای فراوانی 10^{-7} درصد در پوسته زمین هستند. PGM ها معمولاً در مصارف صنعتی کاربرد دارند.

۱-۸-۵ - مصارف کاتالیزوری

PGM ها به طور گسترده ای به عنوان کاتالیزور های دسته ای از واکنش های شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرند، مانند هیدروژناسیون، اکسیداسیون، هالوژن زدایی، هیدروژن زدایی، ایزومریزاسیون و حلقه زدایی.

مهم ترین حیطه های کاربرد تجاری آن ها شامل کاتالیز های کنترل شده خود برگشت (خود کاتالیزوری) پالایش نفت، اکسیداسیون آمونیاک، کاتالیز های فاز مایع و پیل های سوختی می باشند [۶۳].

^۱ Platinum Group Metals