

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های آلی فلزی جیوه (II) با لیگاندهای فنیل سیانامید و کاربرد
الکتروکاتالیستی کمپلکس نقره

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

نسیمه پوررحیم

استاد راهنما

دکتر حسین چینی فروشان

پس از حمد و ثنای پروردگار، قدردانی بی‌نهایت دارم از پدرم که دستان توانگرش بخشندگی به من آموخت و مادرم که دو ستاره‌ی چشمانش با مهربانی هدایتگر راه و رسم زندگیم بود، آنان که موی سپیدشان گواه رنجی است که متحمل شده‌اند تا سرنوشتم را سپید رقم بزنند.

از همراهان دیروز و امروزم، خواهران مهربانم و یگانه برادرم که وجودشان گرمابخش لحظه‌ی زندگی‌ام بوده، تشکر و قدردانی می‌کنم.

از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب دکتر چینی فروشان که در طول این پروژه همواره مرا از راهنمایی‌های ارزشمندشان بهره‌مند نموده و صبورانه راهنماییم کردند، تشکر ویژه دارم.

از اساتید ارجمندم، جناب دکتر کرمی و جناب دکتر حدادزاده که زحمت بازخوانی و داوری این پایان‌نامه را تقبل نمودند، سپاس فراوان دارم.

در پایان از کلیه دوستان خوبم که بهترین روزهای زندگیم را رقم زده، تشکر ویژه دارم و برای تمامی آنها آرزوی موفقیت و سربلندی می‌کنم.

نسیم پور رحیم

اسفند ۱۳۹۰

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

به پاس تعبیر زیباشان از کلمه‌ی از خودگذشتگی،

به پاس عاطفه‌ی سرشار و گرمای امیدنش و جودشان که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است،

به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادس است و سرگردانی در پناهشان به شجاعت می‌گراید،

و به پاس محبت‌های بی‌دینشان که هرگز فروکش نمی‌کند.

اگر شایسته باشد...

تقدیم به؛

پدر فداکارم و مادر مهربانم

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب.....	هشت
چکیده.....	۱
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- شیمی آلی فلزی.....	۲
۱-۱-۱- خواص ترکیب‌های آلی فلزی.....	۲
۲-۱- ترکیبات کوئوردیناسیون.....	۳
۱-۲-۱- آغاز نظریه پردازي درباره ساختار ترکیب‌های کمپلکس.....	۳
۲-۲-۱- نظریه کوئوردیناسیون ورنر.....	۴
۳-۲-۱- پیوند در ترکیبات کوئوردیناسیون.....	۴
۴-۲-۱- نظریه پیوند ظرفیت.....	۵
۵-۲-۱- نظریه میدان بلور.....	۵
۶-۲-۱- نظریه اوربیتال مولکولی.....	۶
۷-۲-۱- مدل همپوشانی زاویه ای [AOM].....	۶
۳-۱- بررسی طیف‌های جذبی الکترونی کمپلکس‌های فلزات واسطه.....	۷
۱-۳-۱- انتقال الکترونی میدان لیگاند (d-d).....	۷
۲-۳-۱- انتقال‌های الکترونی انتقال بار (CT).....	۸
۳-۳-۱- انتقال‌های الکترونی درون لیگاند.....	۸
۴-۳-۱- انتقال‌های الکترونی یون مخالف.....	۹
۴-۱- بررسی ساختار و خصوصیات لیگاندهای فنیل سیانامید.....	۹
۴-۱-۱- معرفی و تاریخچه.....	۹

- ۱-۴-۲- بررسی خواص فیزیکی فنیل سیانامیدها..... ۱۰
- ۱-۴-۳- شیمی کوئوردیناسیون فنیل سیانامیدها..... ۱۰
- ۱-۴-۴- بررسی خصوصیات طیفی..... ۱۱
- ۱-۴-۵- تعیین شکل و زاویه پیوندی در کمپلکس‌های لیگاندهای فنیل سیانامیدی..... ۱۳
- ۱-۴-۶- سنتز مشتقات فنیل سیانامید..... ۱۳
- ۱-۵-۵- مروری بر کارهای گذشته لیگاندهای فنیل سیانامید..... ۱۵
- ۱-۵-۱- کمپلکس‌های آهن..... ۱۵
- ۱-۵-۲- کمپلکس‌های منگنز..... ۱۷
- ۱-۵-۳- کمپلکس‌های روتیم..... ۱۸
- ۱-۵-۴- کمپلکس‌های پالادیم و پلاتین..... ۲۰
- ۱-۵-۵- کمپلکس‌های نقره..... ۲۰
- ۱-۵-۶- کمپلکس‌های مس..... ۲۱
- ۱-۶-۶- نقره..... ۲۲
- ۱-۶-۱- تنوع ساختار در کمپلکس‌های نقره (I)..... ۲۲
- ۱-۶-۲- ویژگی‌های طیفی کمپلکس‌های نقره (I)..... ۲۳
- ۱-۶-۳- کاربردهای کمپلکس‌های نقره (I)..... ۲۳
- ۱-۷-۷- جیوه..... ۲۴
- ۱-۷-۱- ترکیبات $Hg^{II} - N$ ۲۵
- ۱-۷-۲- ترکیبات آلی فلزی جیوه..... ۲۷

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲-۱- مقدمه..... ۳۱
- ۱-۲-۱-۱- مشخصات دستگاه‌ها و مواد مورد استفاده..... ۳۱
- ۱-۲-۲- سنتز مشتقات مختلف لیگاندهای فنیل سیانامید..... ۳۲
- ۱-۲-۲-۱- شرح روش مورد استفاده..... ۳۲

- ۳۴-۲-۲- سنتز لیگاند ۴-نیترو فنیل سیانامید.....
- ۳۴-۲-۲- تبلور مجدد ۴-نیترو فنیل سیانامید سنتز شده.....
- ۳۵-۲-۲- سنتز لیگاند ۴-فلوئورو فنیل سیانامید.....
- ۳۵-۲-۲- تبلور مجدد ۴-فلوئورو فنیل سیانامید سنتز شده.....
- ۳۶-۲-۲- سنتز لیگاند ۴-کلرو فنیل سیانامید.....
- ۳۶-۲-۲- تبلور مجدد ۴-کلرو فنیل سیانامید سنتز شده.....
- ۳۷-۲-۲- سنتز لیگاند ۴-برمو فنیل سیانامید.....
- ۳۷-۲-۲- تبلور مجدد ۴-برمو فنیل سیانامید سنتز شده.....
- ۳۸-۲-۳- سنتز کمپلکس نقره (I) فنیل سیانامید.....
- ۳۸-۲-۳-۱- سنتز کمپلکس $[Ag(4-NO_2 pcyd)]_n$
- ۳۹-۲-۳-۱- سنتز کمپلکس های جیوه (II) فنیل سیانامید (II).....
- ۳۹-۲-۴-۱- سنتز کمپلکس $[Hg(4-NO_2 pcyd) (CH_2COCH_3)]_n$
- ۳۹-۲-۴-۲- سنتز کمپلکس $[Hg(4-F pcyd) (CH_2COCH_3)]_n$
- ۴۰-۲-۴-۳- سنتز کمپلکس $[Hg(4-Cl pcyd) (CH_2COCH_3)]_n$
- ۴۰-۲-۴-۴- سنتز کمپلکس $[Hg(4-Br pcyd) (CH_2COCH_3)]_n$

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۴۱-۳-۱- مقدمه.....
- ۴۱-۳-۲- بررسی طیف ارتعاشی.....
- ۴۱-۳-۲-۱- بررسی طیف ارتعاشی لیگاندهای فنیل سیانامید در حالت آزاد.....
- ۴۷-۳-۲-۲- بررسی طیف ارتعاشی کمپلکس های جیوه (II) و نقره (I) با لیگاندهای فنیل سیانامید.....
- ۵۳-۳-۳- بررسی طیف جذب الکترونی.....
- ۵۴-۳-۳-۱- بررسی طیف الکترونی لیگاندهای فنیل سیانامید.....
- ۵۹-۳-۳-۲- بررسی طیف الکترونی کمپلکس های جیوه (II) و نقره (I) با لیگاندهای فنیل سیانامید (I).....
- ۶۵-۳-۴- بررسی طیف های $^{13}C-NMR$ و ^1H-NMR برخی از کمپلکس های سنتز شده.....

۶۵.....	[Hg(4-Clpcyd)(CH ₂ COCH ₃) _n کمپلکس ¹ H-NMR طیف	۱-۴-۳
۶۷.....	[Hg(4-Clpcyd)(CH ₂ COCH ₃) _n کمپلکس ¹³ C-NMR طیف	۲-۴-۳
۶۸.....	[Hg(4-Brpcyd)(CH ₂ COCH ₃) _n کمپلکس ¹ H-NMR طیف	۳-۴-۳
۷۰.....	[Hg(4-Brpcyd)(CH ₂ COCH ₃) _n کمپلکس ¹³ C-NMR طیف	۴-۴-۳
۷۱.....	[Hg(4-NO ₂ pcyd)(CH ₂ COCH ₃) _n کمپلکس	۵-۳
۷۶.....	[Ag(4-NO ₂ pcyd)] _n کمپلکس کاتالیستی کاربرد الکتروکاتالیستی	۶-۳
۷۹.....	نتیجه گیری	۷-۳
۷۹.....	آینده نگری	۸-۳
۸۰.....	مراجع	
۸۶.....	چکیده انگلیسی	

چکیده

شیمی کوئوردیناسیون فنیل سیانامیدها و مشتقات استخلاف‌دار آن‌ها با مطالعات هالوبن در سال ۱۹۷۱ آغاز شد اما تا اواخر دهه ۱۹۸۰ تقریباً ناشناخته ماند. شیمی کوئوردیناسیون فنیل سیانامیدها مشابه شبه هالیدهایی چون آزیدها و تیوسیانات‌ها می‌باشد اما نسبت به آن‌ها دارای اهمیت بیشتری هستند.

نزدیکی حلقه فنیل به گروه سیانامید، اهمیت این ترکیبات را نسبت به شبه هالیدها بسیار زیادتر نموده است. یک سیستم π مزدوج وسیع بین گروه سیانامیدی و فنیلی آن را از نظر انرژی مطلوب می‌سازد به گونه‌ای که یون فلز می‌تواند با برهم‌کنش با این سیستم مورد توجه قرار گیرد. فنیل سیانامیدها، لیگاندهای دو دندانه‌ای هستند که به شکل خنثی یا آنیونی می‌توانند دارای ایزومری اتصال باشند. فنیل سیانامیدها و مشتقات آن‌ها می‌توانند به سادگی در بازده‌های بالا از آنیلین‌های مشابه به وسیله دی‌سولفور کربن مشتقات تیواوره به وجود آیند.

در این پروژه، ابتدا مشتقات لیگاندهای فنیل سیانامید ($x = 4$ ، $x = 4$ -نیتر، ۴-فلوئورو، ۴-کلرو و ۴-برمو) سنتز شدند، سپس کمپلکس نقره (I) با لیگاند ۴-نیتروفنیل سیانامید و کمپلکس‌های جیوه (II) با چهار لیگاند فوق سنتز و به کمک تکنیک‌های طیف‌سنجی IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ و CV مورد بررسی قرار گرفتند.

فنیل سیانامیدهای خنثی می‌توانند از طریق نیتروزن نیتریلی یا آمینی به یون فلز کوئوردینه شوند اگر چه تا این زمان ساختارهای کریستالی از فنیل سیانامیدهای خنثی کوئوردینه شده به یون فلز وجود ندارد. نیتروزن آمینی به وسیله حلقه فنیل دارای ازدحام است بنابراین کوئوردیناسیون از طریق نیتروزن نیتریلی به خصوص برای مراکز فلزی دارای گیرنده قوی محتمل‌تر است. تعداد زیادی از ساختارهای کریستالی لیگاندهای فنیل سیانامیدها وجود دارد که نشان می‌دهد کوئوردینه شدن از طریق نیتروزن نیتریلی صورت گرفته است اما هیچ نمونه‌ای از کوئوردینه شدن از طریق نیتروزن آمینی مشاهده نشده است اما در این پروژه در کمپلکس $[\text{Hg}(4\text{-NO}_2\text{pcyd})(\text{CH}_2\text{COCH}_3)]_n$ که به وسیله بلورنگاری پرتو X تعیین ساختار شد، بر خلاف انتظار کوئوردینه شدن لیگاند ۴-نیتروفنیل سیانامید به جیوه (II) از طریق نیتروزن آمینی صورت گرفته است که بسیار مورد توجه می‌باشد.

پدیده بسیار جالب دیگری که در این پروژه روی داد، تشکیل یک ترکیب آلی فلزی است که از پیوند بین کربن در حلال استون با جیوه (II) به وجود آمده است که بسیار حائز اهمیت است.

در بخش دیگر پروژه، رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس $[\text{Ag}(4\text{-NO}_2\text{pcyd})]$ به عنوان الکتروود اصلاحگر در اندازه‌گیری داروی دیوکائین مورد بررسی قرار گرفت. دیوکائین یک بی‌حس کننده موضعی با ساختار آمیدی می‌باشد.

کلمات کلیدی: لیگاندهای فنیل سیانامید، ترکیب آلی فلزی، شبه‌هالیدها، الکتروود اصلاحگر، دیوکائین

فصل اول

مقدمه

۱-۱- شیمی آلی فلزی^۱

شیمی آلی فلزی به شیمی ترکیب‌هایی اطلاق می‌شود که در ساختار آن‌ها حداقل یک پیوند سیگما (δ) یا پای (π) بین فلز و کربن (پیوند M-C) وجود داشته باشد [۲۱]. در این تعریف، M می‌تواند شامل فلزات واقعی و شبه‌فلزات باشد، بنابراین پیوند M-C در این ترکیب‌ها می‌تواند یک پیوند کووالانسی ساده، داتیو و یا حتی یک پیوند یونی باشد. نمک زایس^۲ یا $K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]$ ، اولین π -کمپلکس آلی فلزی می‌باشد که در سال ۱۸۲۷ توسط زایس، داروساز دانمارکی تهیه شد [۳-۵].

۱-۱-۱- خواص ترکیب‌های آلی فلزی

شبهات ترکیب‌های آلی فلزی از نظر ویژگی‌های فیزیکی به ترکیب‌های آلی، در مقایسه با ترکیب‌های معدنی بیشتر است. بسیاری از این ترکیب‌ها، دارای ساختار مولکولی منفک هستند و در نتیجه در دماهای معمولی بصورت بلورهای با نقطه ذوب پایین، مایع و یا گاز دیده می‌شوند. این ترکیب‌ها معمولاً در حلال‌های آلی با قطبیت پایین از قبیل تولوئن، اتر و یا دی‌کلرومتان قابل حل هستند.

از نظر ویژگی‌های شیمیایی، تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین ترکیب‌های آلی فلزی وجود دارد و معمولاً، پایداری حرارتی آن‌ها بطور قابل ملاحظه‌ای به ترکیب شیمیایی آن‌ها بستگی دارد. از این رو، ترامتیل سیلان پس از چندین روز نگهداری

¹ Organometallic Chemistry

² Zeise's Salt

در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد بلا تغییر می ماند، در حالی که تترامتیل تیتان در دمای اتاق به سرعت تجزیه می شود [۶].

۱-۲- ترکیبات کوئوردیناسیون

تعیین تاریخ دقیق کشف نخستین ترکیب کمپلکس فلزی کار دشواری است. شاید بتوان گفت که نخستین ترکیب کمپلکس که در تاریخ ثبت شده است، کمپلکس آبی رنگی از آهن و یون سیانید به نام آهن (III) پتاسیم هگزا سیانو فرات (II) ، یعنی $K_4[Fe(CN)_6]$ باشد که به نام «آبی پروس» مشهور است. این ترکیب توسط یک رنگرز آلمانی به نام دیزباخ^۳ در برلین، در آغاز سده نوزدهم تهیه شد اما تاریخ واقعی آغاز و پیدایش ترکیب های کوئوردیناسیون و بررسی های اولیه درباره آن ها به پایان سده هجدهم، یعنی به سال ۱۷۹۸ بازمی گردد. در آن سال تاسا^۴، کلرید هگزاآمین کبالت ($CoCl_3 \cdot 6NH_3$) (III) را کشف کرد، این ترکیب که خواص ویژه و کاملاً متمایز از خواص کلرید کبالت (III) و خواص آمونیاک را داشت، توجه پژوهشگران را به تحقیق درباره آن و بررسی امکان تهیه ترکیب های مشابه آن برانگیخت، اگرچه کشف وی تا اندازه ای اتفاقی بود اما نتیجه هایی که از آن به دست آمد بسیار ارزنده و نشانه نبوغ وی بود، هر چند که این دست آوردها بر مبنای نظریه های موجود در زمینه های شیمی آن زمان، قابل توجیه نبود. [۷ و ۸].

به تدریج ترکیب های مشابه دیگری شناخته و جدا شدند و خواص آن ها مورد بررسی قرار گرفت، اما با توجه به این که برای هر عنصر، در آن زمان، ظرفیت مشخصی قائل بودند و براین اساس، برای نمونه $CoCl_3$ ، H_2O و NH_3 که خود ترکیب های سیر شده و پایداری محسوب می شوند، چگونگی تشکیل و ساختار این نوع ترکیب های جدید که به نوبه خود پایداری قابل توجهی داشتند، برای شیمی دانان به صورت معما و مسئله ای قابل بحث و مستلزم پژوهش های بیشتر در آمده بود، به طوری که یافتن پاسخ قانع کننده ای برای آن حدود صد سال یعنی به سال ۱۸۹۳، زمان ارائه نظریه کوئوردیناسیون توسط آلفرد ورنر^۵ به طول انجامید [۸].

۱-۲-۱- آغاز نظریه پردازی در باره ساختار ترکیب های کمپلکس

نخستین بار در سال ۱۸۶۹، دو دانشمند سوئدی به نام های بلامستراند^۶ (استاد دانشگاه لوند سوئد) و یورگنسن^۷ (دانشجوی وی که بعدها استاد دانشگاه کپنهاگ شد) نظریه ای درباره ساختار این دسته از ترکیب های پیچیده ارائه دادند که به نام نظریه زنجیری^۸ معروف شد. این نظریه با در نظر گرفتن ظرفیت مشخص و ثابت برای اتم فلز و باقیبندی از ساختار ترکیب های آلی بیان شد، زیرا اندکی پیش از آن ککوله با قبول ظرفیت ثابت چهار برای اتم کربن و امکان اتصال اتم های

^۳- (Diesbach)

^۴- (Tassaert)

^۵- Alfred Werner

^۶- Blamstrand

^۷- Jorgensen

^۸- Chain Theory

کربن با یکدیگر، ساختار زنجیری را برای ترکیبات آلی پیشنهاد کرده بود که مورد پذیرش واقع شد و تحولی در پیشرفت شیمی آلی بوجود آورد [۸].

۱-۲-۲- نظریه کوئوردیناسیون ورنر

آلفرد ورنر، استاد شیمی دانشگاه زوریخ، در سال ۱۸۹۳ (۲۰ سال پیش از کشف ساختار الکترونی اتم در مفهوم امروزی) توانست چگونگی تشکیل و ساختار کمپلکس‌ها و خاص آن‌ها را به روشنی مشخص کند تا جایی که به خاطر آن در سال ۱۹۱۳ جایزه نوبل را از آن خود کرد [۷]، وی با هوشمندی و با بهره‌گیری از دوروش اساسی متداول در شیمی تجزیه آن زمان، یعنی روش تجزیه رسوبی و روش الکتروشیمیایی، این ترکیبات را مورد بررسی دقیق قرار داد و براساس نتیجه‌های بدست‌آمده از این بررسی‌ها، نظریه معروف کوئوردیناسیون خود را درباره ساختار آن‌ها ارائه داد که اساس اطلاعات امروزی ما از شیمی ترکیبات کوئوردیناسیون فلزها را تشکیل می‌دهد [۸].

۱-۲-۳- پیوند در ترکیبات کوئوردیناسیون

دانشمندان در جستجوی راه حل منطقی برای پیشگویی ساختار هندسی ترکیبات کوئوردیناسیون فلزهای واسطه، در نخستین قدم نظریه پیوند ظرفیت را که جلوتر برای پیشگویی ساختار و خواص ترکیبات عناصر اصلی ارائه شده بود و کارایی آن چشم‌گیر است، در مورد ترکیبات کوئوردیناسیون فلزهای واسطه نیز تعمیم دادند. اساس این نظریه، همان نظریه قدیمی پیوند کووالانسی است که در سال ۱۹۱۹ توسط لوویس^۹ و لانگموئر^{۱۰} برای توجیه چگونگی ترکیب شدن اتم‌ها با یکدیگر و تشکیل ترکیب‌های گوناگون مطرح شده بود و در سال ۱۹۲۷ توسط هایتلر^{۱۱} و لاندون^{۱۲} براساس مدل موجی اتم به صورت پیشرفته‌ای به نام نظریه پیوند ظرفیت درباره چگونگی تشکیل پیوند در مولکول‌ها و یون‌های دیگر درآمد تا این که سرانجام، پاولینگ^{۱۳} در سال ۱۹۶۰ و کولسون^{۱۴} در سال ۱۹۶۱ آن را به ترکیبات کوئوردیناسیون فلزهای واسطه تعمیم دادند.

براساس این نظریه که نخستین بار با موفقیت توسط پاولینگ درباره ترکیبات کوئوردیناسیون فلزهای واسطه به کار رفت، تشکیل یک کمپلکس در واقع، واکنش بین یک اسید لوویس با یک یا چند باز لوویس و تشکیل پیوند کووالانسی کوئوردیناسیونی یا داتیو بین اتم مرکزی ولیگاندها است [۸].

⁹ -Lewis

¹⁰ -Langmuire

¹¹ -Heitler

¹² -London

¹³ -Pauling

¹⁴ -Coulson

۱-۲-۴- نظریه پیوند ظرفیت

اساس این نظریه، هیبرید شدن اوربیتال‌های لایه ظرفیت اتم مرکزی و همپوشانی این اوربیتال‌های هیبریدی با اوربیتال‌های جفت الکترونی نا پیوندی اتم کوئوردیناسیون‌دهنده لیگاندهاست. از این رو، با توجه به نوع هیبرید شدن اوربیتال‌های لایه ظرفیت اتم مرکزی در یک ترکیب کوئوردیناسیون، می‌توان آرایش الکترونی خواص مغناطیسی، تعداد پیوندها، مقایسه طول آن‌ها، زاویه‌های پیوندی و مقایسه آن‌ها، ساختار و برخی از خواص دیگر این ترکیب را پیشگویی کرد [۸].

نظریه پیوند ظرفیت تا حدود شصت سال پیش در یک دوران سی ساله، تنها نظریه‌ای بود که در مورد ترکیب‌های کوئوردیناسیون وجود داشت [۹] و پاسخگوی بسیاری از مسائلی بود که درباره این ترکیب‌ها به ویژه ساختار هندسی و خواص مغناطیسی آن‌ها مطرح بود. اما در دهه ۱۹۵۰، دگرگونی‌هایی در نظریه‌پردازی در زمینه چگونگی برقراری پیوند بین لیگاندها و اتم مرکزی در ترکیبات کوئوردیناسیون صورت گرفت و نظریه‌های جدیدی در این باره ارائه و موجب آن شد که امروزه شیمی‌دان‌هایی که در زمینه شیمی معدنی کار می‌کنند، در بحث و بررسی ترکیبات کوئوردیناسیون، کمتر از نظریه نسبتاً ساده پیوند ظرفیت استفاده کنند.

اما این بدان معنی نیست که این نظریه نادرست است، بلکه در زمینه توجیه ساختار و بسیاری از خواص این ترکیب‌ها براساس هیبرید شدن اوربیتال‌های اتمی، توانایی ویژه‌ای دارد و کاربرد آن آسان‌تر است، با وجود این، امروزه دیگر این نظریه برای توجیه تمام مشاهده‌ها و نتایج تجربی روزافزون مربوط به ترکیبات کوئوردیناسیون کارآیی ندارد، بلکه باید از فن‌ها، اصطلاح‌ها و نظریه‌های جدید پیشرفته‌تری برای درک و توجیه آن‌ها بهره گرفت [۸].

۱-۲-۵- نظریه میدان بلور

این نظریه نخستین بار توسط بت^{۱۵} در سال ۱۹۲۹ و سپس توسط وان‌ولک^{۱۶} [۹] در سال ۱۹۳۲ (یعنی همزمان با ارائه نظریه پیوند ظرفیت توسط پاولینگ) برای توجیه چگونگی برقراری پیوند بین اتم مرکزی و لیگاندها در ترکیبات کوئوردیناسیون و بررسی خواص آن‌ها ارائه شد، اما به دلیل کارآیی چشم‌گیر نظریه پیوند ظرفیت، مدتی ناشناخته بود و مورد توجه قرار نگرفت، به طوری که شیمی‌دان‌ها تقریباً تا دهه ۱۹۵۰ به نقش سازنده و اهمیت این نظریه در توجیه خواص ترکیبات کوئوردیناسیون پی نبرده بودند [۱۰].

براساس این نظریه، لیگاندها که آنیون‌ها و یا مولکول‌های قطبی دارای جفت الکترون قابل واگذاری (بازهای لوویس) می‌باشند، به منزله نقطه‌های دارای بار منفی و یا بارهای نقطه‌ای منفی و نیز اتم مرکزی (خنثی و یا به صورت کاتیون) همانند نقطه باردار مثبت در نظر گرفته می‌شوند. تنها تأثیر متقابلی که بین لیگاندها و اتم مرکزی به وجود می‌آید و

15 -H.Bette

16 -J.H.Vleck

به تشکیل ترکیب‌های کوئوردیناسیون می‌انجامد، همان نیروی جاذبه الکتروستاتیک بین ذره‌های دارای بارهای الکتریکی ناهمنام است [۱۲ و ۱۱].

اشکال عمده تئوری میدان بلور در مفهوم رانش اوربیتال‌ها به وسیله لیگاندها می‌باشد و اینکه توضیح کافی در مورد پیوند ترکیبات کوئوردینه ندارد. [۱۳]

۱-۲-۶- نظریه اوربیتال مولکولی

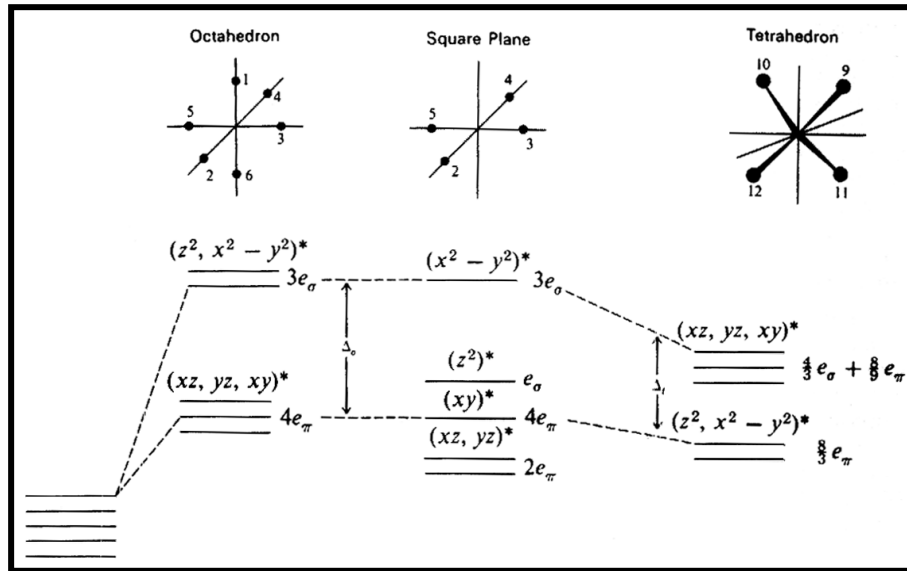
پذیرش واقعیت همپوشانی اوربیتال‌های اتم مرکزی با اوربیتال‌های لیگاند براساس نظریه میدان لیگاند امری گریزناپذیر است. در نظریه میدان لیگاند، با بهره‌گیری از نظریه اوربیتال مولکولی، چگونگی این همپوشانی و تشکیل پیوند بین اتم مرکزی و لیگاندها به طور واقع‌بینانه‌تری قابل طرح و درک است، زیرا براساس آن افزون بر همپوشانی اوربیتال‌های اتم مرکزی با اوربیتال‌های لیگاندها، ماهیت الکتروستاتیک میدان بلور و تأثیر آن را بر اوربیتال‌های اتم مرکزی، به ویژه اوربیتال‌هایی که در تشکیل پیوندهای سیگما شرکت ندارند، می‌توان به خوبی درک کرد [۱۴].

نظریه اوربیتال مولکولی، اولین بار توسط هوند در سال ۱۹۲۸ و مولیکن در سال ۱۹۳۱ برای توجیه پیوند بین اتم‌ها و تشکیل ترکیب‌های شیمیایی براساس مدل موجی اتم ارائه شد [۸].

۱-۲-۷- مدل همپوشانی زاویه ای [AOM]

این مدل یا درحقیقت این روش، یک تقریب برای بدست آوردن تصویری روشن از اوربیتال مولکولی است. این روش تمام خصوصیات برهمکنش‌های لیگاند-فلز را که برای درک انرژی، ساختار، ویژگی‌های مغناطیسی، رنگ کمپلکس و پیش‌بینی واکنش‌های گرمایی و فوتوشیمیایی لازم است، ارائه می‌دهد. این مدل در واقع جنبه کمی نظریه اوربیتال مولکولی را معرفی می‌کند [۱۵-۱۹] و توجه آن به برهم‌کنش اوربیتال‌های nd لایه ظرفیت فلز و اوربیتال‌های مربوط به اتم‌های دهنده لیگاند معطوف است. این مدل به طور خاص برای تشریح شکل‌های هندسی کمپلکس‌های عناصر واسطه، موقعیت نسبی لیگاندها در سری اسپکتروشیمیایی، توجیه طیف الکترونی و پیش‌بینی واکنش‌های فوتوشیمیایی دارای کاربرد و اهمیت زیادی است [۱۲ و ۱۷ و ۱۸].

در این روش سه کمیت $e_\sigma, e_\pi, e_\delta$ معرفی می‌شوند که به ترتیب علامت‌هایی برای مقادیر انرژی مربوط به برهمکنش‌های δ, π, σ هستند و هر یک مشخصه‌ای از نوع فلز و لیگاند متصل به آن می‌باشند. نکته بسیار اساسی در این نظریه نحوه قرارگیری لیگاندها در اطراف فلز مرکزی است. در این مدل فاصله لیگاند تا فلز (طول پیوند)، تقارن کمپلکس (نحوه قرارگیری لیگاندها در اطراف فلز مرکزی)، نوع لیگاند (تنها دهنده σ ، دهنده π ، دهنده σ و گیرنده π)، همگی نقش‌های اساسی در تفسیر خصوصیات مختلف کمپلکس دارند (شکل ۱-۱).



شکل (۱-۱). شکافتگی اوربیتال های d برای چند تقارن متداول بر اساس مدل همپوشانی زاویه ای [۱۶]

۱-۳-۳- بررسی طیف های جذبی الکترونی کمپلکس های فلزات واسطه

بررسی طیف جذبی الکترونی ترکیبات فلز واسطه، قسمت عمده ای از تلاش های دانشمندان را هم در زمینه کارهای عملی آزمایشگاهی و هم در زمینه های کارهای نظری به خود اختصاص داده است زیرا برای درک هر چه بیشتر و بهتر ماهیت ساختار الکترونی و تشکیل پیوند در این ترکیب ها، داده های طیفی نقش زیربنایی دارد [۸]. طیف های الکترونی مستقیم ترین راه مطالعه سطوح انرژی در یک کمپلکس را فراهم می کنند، یکی از نشانه های اهمیت طیف های الکترونی کمپلکس فلزات واسطه، گستره وسیع رنگ های آنها است [۲۰-۲۲]

طیف های الکترونی شامل انتقالات الکترونی زیر می شوند:

۱-۳-۱- انتقالات الکترونی میدان لیگاند (d-d)

این نوع انتقال های الکترونی ممکن است بین ترازهای الکترونی حاصل از شکافتگی اوربیتال های هم تراز d اتم فلز واسطه بر اثر میدان بلور صورت گیرد که سبب پیدایش طیف هایی موسوم به طیف های جذبی d-d یا طیف های میدان لیگاند شود، این جذب ممکن است در ناحیه ای از تابش های الکترومغناطیسی صورت پذیرد که از زیر قرمز نزدیک تا فرابنفش را شامل می شود، بنابراین این نوع جهش الکترونی و جذب مربوط به آن، عامل اصلی پیدایش رنگ ترکیب های کمپلکس های فلزهای واسطه است.

بر اساس نظریه میدان بلور، جهش های الکترونی d-d، درون اتم مرکزی انجام می گیرد و تعداد نوارهای جذبی و انرژی آنها تنها از روی تعداد الکترون های تراز d، قدرت و تقارن میدان بلور معین می شود. در این نظریه، امکان

سازگاری بیشتری بین داده‌های نظری و تجربی وجود دارد زیرا پارامترهایی مانند دافعه بین الکترون‌ها و جفت شدن اسپین اوربیتال که با ویژگی‌های لیگاند تغییر می‌کند، در نظر گرفته می‌شود [۲۳ و ۸].

۱-۳-۲- انتقال‌های الکترونی انتقال بار (CT)

این نوع انتقال‌ها بین اوربیتال‌های مولکولی متمرکز روی لیگاند و اوربیتال‌های مولکولی که روی فلز مرکزی مستقرند، صورت می‌گیرد.

دو نوع معروف از این انتقال‌ها عبارتند از:

انتقال‌های LMCT^{۱۷}

این نوع انتقال‌ها ممکن است از اوربیتال‌های مولکولی کم انرژی که به طور عمده خصلت لیگاند را دارند (یعنی اوربیتال‌های مولکولی ناپیوندی یا پیوندی π) به اوربیتال‌های مولکولی خالی ضد پیوندی در سطح انرژی بالاتر که به طور عمده خصلت اتم مرکزی را دارند، صورت گیرند. این فرآیند در «انتقال بار از لیگاند به فلز $L \rightarrow M$ » ممکن است به صورت نیروی محرکه، گاهی سبب کاهش یافتن کاتیون فلزی (اتم مرکزی) شود.

انتقال‌های MLCT^{۱۸}

این نوع انتقال‌های الکترونی به انتقال الکترون از اوربیتال‌های مولکول پرنایوندی که به طور عمده خصلت اتم مرکزی را دارند به اوربیتال‌های مولکولی ضد پیوندی که به طور عمده خصلت لیگاند را دارند، صورت می‌گیرد. در این مورد نیز، تمایل اتم مرکزی به کاهش دادن بارالکتریکی منفی خود و انتقال آن به لیگاندها، انرژی این گونه انتقال‌های الکترونی را تأمین می‌کند.

قابل توجه است که این نوع انتقال الکترونی را براساس نظریه میدان بلور نمی‌توان توجیه کرد اما براساس نظریه اوربیتال مولکولی، یعنی با در نظر گرفتن امکان تشکیل پیوند π بین لیگاندها و اتم مرکزی، می‌توان آن را به آسانی توجیه کرد، زیرا بر اثر تشکیل پیوند π بین لیگاند و اتم مرکزی، امکان این نوع جهش فراهم می‌آید [۲۴ و ۸].

۱-۳-۳- انتقال‌های الکترونی درون لیگاند

این نوع انتقال الکترونی، به جهش الکترون از یک اوربیتال در یک لیگاند به اوربیتال دیگر در همان لیگاند، در برخی از لیگاندها مانند یون SCN^- صورت می‌گیرد و به طور معمول، با جذب انرژی از ناحیه فرابنفش همراه است، از این رو کمتر تحت تأثیر کوئوردیناسیون شدن لیگاند قرار می‌گیرند، نوارهای جذبی این نوع انتقال‌های الکترونی تقریباً با همان شدت نوارهای انتقال بار در مجاورت آن‌ها قرار دارند [۸].

¹⁷ -Ligand to metal charge transfer transitions

¹⁸ -Metal to ligand charge transfer transitions

۱-۳-۴- انتقال‌های الکترونی یون مخالف

طیف برخی از یون‌های مخالفی که برای خنثی کردن کمپلکس‌های یونی به کار می‌رود، دارای نوارهای جذبی نزدیک به انتقال‌های d-d می‌باشند. بنابراین بهتر است از یون‌های مخالفی استفاده شود که در ناحیه مرئی جذب نداشته باشند و در تشخیص انتقال d-d مشکل ایجاد نکنند [۲۱].

۱-۴-۱- بررسی ساختار و خصوصیات لیگاندهای فنیل سیانامید

۱-۴-۱- معرفی و تاریخچه

شیمی کوئوردیناسیون لیگاندهای فنیل سیانامید از لحاظ توانمندی، مشابه شبه هالیدهایی چون آزید^{۱۹} [۲۵] یا تیوسیانات^{۲۰} [۲۶] است که مطالعات بر روی این لیگاندها در سال ۱۹۷۱ توسط هالوبن^{۲۱} آغاز شد اما تا اواخر دهه ۱۹۸۰ تقریباً ناشناخته ماند [۲۷] تا اینکه به طور جدی بررسی و شناخت این لیگاند بر روی کمپلکس‌های نمک‌های مس (۲، ۵- دی متیل - N',N - دی سیانو کوئینودی ایمین)^{۲۲} انجام گرفت که این کمپلکس دارای رسانایی الکتریکی بسیار بالایی است. بررسی‌های بعدی نشان داد که طبیعت کاتیون و استخلاف‌های روی N',N - دی سیانو کوئینودی ایمین اثر فوق العاده‌ای روی خواص الکترونی نمک‌های بلورین این ترکیب دارد.

علت اهمیت بیشتر لیگاندهای فنیل سیانامید نسبت به شبه هالیدها این است که حلقه فنیل به گروه سیانامید نزدیک است، در واقع یک سیستم π مزدوج وسیع بین گروه سیانامیدی و فنیلی آن را از نظر انرژی مطلوب می‌سازد به طوری که یون فلز می‌تواند با برهم کنش با این سیستم مورد توجه واقع شود.

لیگاندهای فنیل سیانامید از سیانامیدها پایدارتر بوده و با بهره بسیار بالا تولید می‌شوند [۲۸].

لیگاندهای حاوی دو گروه سیانامید نیز سنتز شده‌اند که به صورت پل بین دو فلز واسطه قرار می‌گیرند و منشاء پیدایش خواص الکترونی منحصر به فردی در این کمپلکس‌ها می‌شوند، از جمله این لیگاندها می‌توان به ۴،۴- آزودی فنیل سیانامید^{۲۳}، ۳،۱- دی سیانامید بنزن^{۲۴}، و ۴،۴- دی سیانامید بی فنیل^{۲۵} اشاره کرد.

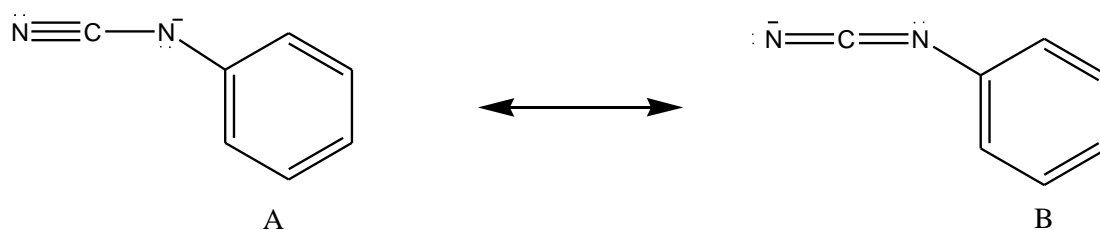
این لیگاندها توانایی بسیار زیادی برای پلیمریزه شدن دارند که تحت شرایط خاص می‌توانند به صورت پلیمر درآیند.

-
- 19 - Azide
 - 20 - Thiocyanate
 - 21 - Hollebone
 - 22 - (2,5-Dimethyl-N,N-dicyanoquinonedimine)
 - 23 - 4,4-Azodiphenylcyanamide
 - 24 - 1,3-dicyanamidobenzene
 - 25 - 4,4-dicyanamidobiphenyl

۱-۴-۲- بررسی خواص فیزیکی فنیل سیانامیدها

گروه سیانامید، یک سیستم π سه اتمی است (شکل ۱-۱) که الکترون‌های غیرپیوندی آمین می‌توانند در سرتاسر سیستم π نیتریل حرکت کنند، در واقع گروه سیانامید به عنوان یک گروه π -پذیر ضعیف پذیرفته می‌شود اما دهنده σ بهتری نسبت به لیگاندهای نیتریل مشابه می‌باشد [۲۹].

غیرمستقر بودن زوج تنهای آمین در داخل گروه فنیلی به وسیله خصوصیات و تعداد استخلافات حلقه فنیلی تحت تأثیر قرار می‌گیرد. پروتون آمینی فنیل سیانامیدها در مقایسه با دیگر آمین‌های نوع دوم اسیدی‌تر می‌باشد و این به علت پایداری رزونانسی بار منفی می‌باشد که در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.

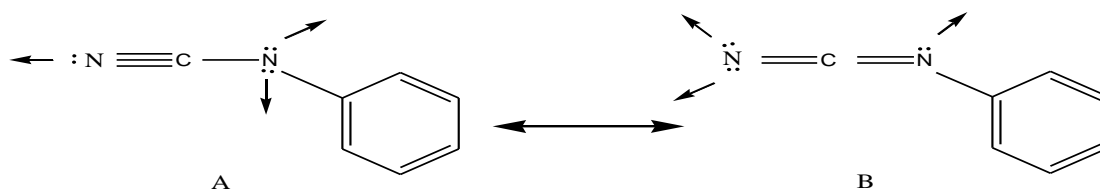


شکل ۱-۲. ساختار رزونانسی لیگاند فنیل سیانامید آنیونی

بزرگی چگالی الکترونی در اوربیتال‌های اتمی این لیگاند بعلاوه الکترون‌های π و جفت الکترون‌های غیرپیوندی نیتروژن نیتریلی است که برای پیوند با کاتیون در دسترس آن قرار می‌گیرد. هنگامی که پروتون آمینی لیگاند خنثی پروتون خود را از دست دهد، آنیون تشکیل شده به وسیله فرآیند رزونانس، پایدار می‌گردد. با حذف این پروتون عدد موج ارتعاشی به سمت فرکانس پایین‌تر رفته و ممکن است فرم B در رزونانس غالب شود [۳۰].

۱-۴-۳- شیمی کوئوردیناسیون فنیل سیانامیدها

شیمی کوئوردیناسیون لیگاندهای سیانامید به دلیل خود پلیمریزه شدن آن‌ها به طور وسیعی مورد بررسی قرار نگرفته است [۳۱ و ۳۲]. فنیل سیانامیدها، لیگاندهای دو دندانه‌ای هستند که به دو فرم خنثی و آنیونی وجود دارند. فنیل سیانامیدهای خنثی می‌توانند با یون فلزی کوئوردینه شوند. این کوئوردینه شدن از طریق نیتروژن نیتریلی یا نیتروژن آمینی صورت می‌گیرد. لیگاندهای فنیل سیانامید خنثی و آنیونی می‌توانند نقش یک لیگاند پل دهنده را ایفا کنند، این نقش برای لیگاند فنیل سیانامید آنیونی بیشتر به چشم می‌خورد. فنیل سیانامیدهای آنیونی سه جفت الکترون ناپیوندی دارند که می‌توانند در شیمی کوئوردیناسیون شرکت کنند که در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



شکل ۱-۳. سه جفت الکترون‌های ناپیوندی شرکت‌کننده در شیمی کوئوردیناسیون [۳۰]

پروتون آمینی مولکول فنیل سیانامید اسیدی می‌باشد ($pK_a = 6.00 \pm 0.05$). آنیون این لیگاند با رزونانس پایدار می‌شود که این عاملی برای افزایش خصلت اسیدی پروتون آمینی می‌باشد [۳۳]. سیانامید چه در حالت خنثی یا آنیونی جذب قابل توجهی در طول موج‌های بزرگتر از ۲۰۰ nm ندارد [۳۴]. بنابراین باندهای جذب به انتقالات $\pi-\pi^*$ بنزن نسبت داده می‌شوند. مشاهده سه باند جذبی در ناحیه فرابنفش مشخصه رنگدانه بنزن است که یک گروه غیراشباع به آن متصل می‌باشد. طیف مادون قرمز لیگاند خنثی یک باند جذبی در گستره $3250 - 2215 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد که مربوط به گروه سیانید ($\text{C}\equiv\text{N}$) می‌باشد. فرکانس کششی کربودی ایمیدهای آلی در محدوده $2150 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد [۳۵]. بنابراین باند جذبی قوی در اطراف 2100 cm^{-1} در طیف مادون قرمز نمک تالیم این لیگاندها مربوط به فرکانس کششی $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ می‌باشد.

۱-۴-۴- بررسی خصوصیات طیفی

برای تشخیص گروه‌های عاملی در یک کمپلکس، بهترین روش، استفاده از تکنیک دستگاهی IR می‌باشد. برای اولین بار دانشمندی به نام خومارا^{۲۶} توانست طیف کربودی ایمیدهای آلی با فرمول $(\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R})$ را مشاهده کند، او مشاهده کرد که در طیف چنین ترکیباتی یک جذب قوی در عدد موجی 2150 cm^{-1} به چشم می‌خورد. حذف پروتون از گروه‌های سیانامیدی، فرکانس NCN را به سمت فرکانس‌های پایین‌تر جابجا می‌کند، این مشابه کربودی ایمیدهای آلی $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ با فرکانس $2150 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ است [۳۶].

جدول (۱-۱) داده‌های طیفی IR، ^{13}C -NMR و دماهای ذوب را برای ۱۴ مشتق فنیل سیانامید نشان می‌دهد. طرح شماره‌گذاری کربن‌ها برای داده‌های ^{13}C -NMR و مشتقات فنیل سیانامید در زیر آمده است (شکل ۱-۴).