

سورة الاحقاف



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

سنتز، شناسایی و تعیین ساختار لیگاند بازشیف نامتقارن  $H_2Bzacabzasal$  و  
کمپلکس‌های منگنز(III)، آهن(III)، نیکل(II) و مس(II) آن و بررسی اثر  
کاتالیتیکی آنیون مخالف بر هیدرولیز و نوآرایی ایمنین

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

سمیه مطهری پور

استاد راهنما

دکتر مهدی امیر نصر

۱۳۹۰



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی خانم سمیه مطهری پور

تحت عنوان

**سنتز، شناسایی و تعیین ساختار لیگاند بازشیف نامتقارن  $H_2Bzacabzasal$  و کمپلکس های منگنز (III)، آهن (III)، نیکل (II) و مس (II) آن و بررسی اثر کاتالیتیکی آنیون مخالف بر هیدرولیز و نوآرایی ایمین**

در تاریخ ۱۳۹۰/۱۲/۰۷ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر مهدی امیر نصر

۱- استاد راهنمای پایان نامه

سرکار خانم ثریا مقدادی

۲- استاد مشاور پایان نامه

دکتر کاظم کرمی

۳- استاد داور

دکتر مجید مقدم

۴- استاد داور

دکتر بیژن نجفی

۵- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

سپاس فرخنده‌ی دردمردگودن او بماند و شمارندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و کوشندگان، حق او را کزاردن نژو مللعم و دور بر ما - رو خندان پاک او به طاعت آنان که وجه مهمان و امدار و جودشان است؛ بدون شک جایگاه و منزلت معلم، ابا - ل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بنی شایسته‌ی او، بازبان قاصد و درست ناتوان، چنینی بخاریم.

اما از آنجایی که تجلیل از اندام معجز است که هدف و غایت آفرینش را تا بدین من کند و سلامت امانت‌های را که بدستش رسیده اند، تضمین؛ بر خود لازم می‌نماید و مادر عزیزم، هم دهنم زبهر کنگلی هر واره بر کوتاهی و درستی من، قدم عه و کشیده و اگر یمانه از کنار غفلت‌هایم گذشتند و در تمام عرصه‌های زندگی یار و یاور بی چشم داشت برای من بوده اند؛

از استاد با کمال و شایسته؛ جناب آقای دکتر مهدی که در کمال سع و صدر زحمت راه‌نمای این رساله را بر عهده گرفتند؛

از ارتانور کو ارم مرکار خانم شهید قادی که این بچ کنگلی هن در یخ نیز و فدوز حمت مشوره این رساله را منتقل شدند؛

و نورتایم در آنلایم کنگلی نخله من، فرزانه فدای، مهدیه روان، مریم باقری و آقای احمد امیری؛

کمال تشکر و قدردانی را دارم.

باشد که این خردترین، بنه‌ی از زحمات آنان را پاس گوید.

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 عظیم و انسانی شان از کلمه «بشار» و از خودگذشتگی  
به پاس عاطفه، مهرشاد و کرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگار ان به‌ترین پشتیبان است  
به پاس قلب‌های بزرگشان که فریاد مستی و سرگردانی و ترس در پناه‌شان به شجاعت می‌گراید  
و به پاس مجرب‌های بی‌دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کنند

این مجید و عهده‌دار به پدر و مادر عزیزم تقدیرم می‌کنم

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
۲	فصل اول: اصول مقدماتی
۲	۱-۱- مقدمه‌ای بر ترکیبات کوئوردیناسیون
۲	۲-۱- ساختار و تشکیل پیوند در مولکول‌ها
۳	۱-۲-۱- نظریه پیوند ظرفیت (VBT)
۳	۲-۲-۱- نظریه میدان بلور (CFT)
۴	۳-۲-۱- نظریه اوربیتال مولکولی (MOT)
۵	۴-۲-۱- مدل هم پوشانی زاویه‌ای (AOM)
۶	۳-۱- طیف‌های الکترونی
۶	۱-۳-۱- جهش‌های الکترونی d-d
۸	۲-۳-۱- جهش‌های انتقال بار
۹	۳-۳-۱- جهش‌های الکترونی درون لیگاند
۹	۴-۱- شیمی فلزات
۱۰	۱-۴-۱- شیمی منگنز
۱۰	۲-۴-۱- شیمی آهن
۱۰	۳-۴-۱- شیمی نیکل
۱۱	۴-۴-۱- شیمی مس
۱۱	۵-۱- شیمی آزید
۱۵	۶-۱- شیمی تیوسیانات

۱۶	۷-۱- لیگاندهای باز شیف و کمپلکس آن‌ها
۱۷	۱-۷-۱- کاربرد لیگاندهای باز شیف
۱۹	۲-۷-۱- بازشیف‌های نامتقارن
۱۹	۳-۷-۱- هیدرولیز بازهای شیف
۲۵	۸-۱- مروری بر کارهای گذشته
۲۹	۹-۱- کاربرد ولتامتری در شیمی کوئوردیناسیون
۲۹	۱-۹-۱- ولتامتری روبش خطی (L.S.V)
۳۰	۲-۹-۱- ولتامتری چرخه ای (C.V)
۳۱	۱۰-۱- هدف پروژه
۳۳	<b>فصل دوم: بخش تجربی</b>
۳۳	۱-۲- مقدمه
۳۴	۲-۲- سنتز لیگاند چهار دندانه $H_2Bzacabzasal$ (۱)
۳۵	۳-۲- سنتز کمپلکس $[Mn^{III}(Bzacabzasal)(N_3)(EtOH)]$ (۲)
۳۶	۴-۲- سنتز کمپلکس $[Mn^{III}(Bzacabzasal)(NCS)(CH_3OH)]$ (۳)
۳۷	۵-۲- سنتز کمپلکس $[Fe^{III}(salabza)(Cl)]$ (۴)
۳۸	۶-۲- سنتز کمپلکس $[Ni^{II}(Bzacabzasal)]$ (۵)
۳۹	۳-۲- سنتز کمپلکس $[Cu^{II}(Bzacabzasal)]$ (۶)
۴۰	<b>فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری</b>
۴۰	۱-۳- مقدمه
۴۰	۲-۳- آنالیز عنصری
۴۱	۳-۳- بررسی طیف ارتعاشی لیگاند و کمپلکس‌های سنتز شده
۴۲	۱-۳-۳- طیف ارتعاشی لیگاند $H_2Bzacabzasal$ (۱)
۴۳	۲-۳-۳- طیف ارتعاشی کمپلکس $[Mn^{III}(Bzacabzasal)(N_3)(EtOH)]$ (۲):
۴۴	۳-۳-۳- طیف ارتعاشی کمپلکس $[Mn^{III}(Bzacabzasal)(NCS)(CH_3OH)]$ (۳):



- ۴۴ ۴-۳-۳ طیف ارتعاشی کمپلکس [Fe(salabza)Cl] (۴)
- ۴۵ ۵-۳-۳ طیف ارتعاشی کمپلکس [Ni<sup>II</sup>(Bzacabzasal)] (۵):
- ۴۶ ۶-۳-۳ بررسی طیف ارتعاشی کمپلکس [Cu(Bzacabzasal)] (۶):
- ۴۶ ۴-۳-۳ بررسی طیف‌های الکترونی
- ۴۷ ۱-۴-۳ بررسی طیف‌های الکترونی لیگاند H<sub>2</sub>Bzacabzasal (۱)
- ۴۸ ۲-۴-۳ طیف الکترونی کمپلکس [Mn(Bzacabzasal)(N<sub>3</sub>)(EtOH)] (۲)
- ۴۹ ۳-۴-۳ طیف الکترونی کمپلکس [Mn(Bzacabzasal)(NCS)(CH<sub>3</sub>OH)] (۳)
- ۵۰ ۴-۴-۳ طیف الکترونی کمپلکس [Fe(Salabza)(Cl)] (۴)
- ۵۱ ۵-۴-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس [Ni<sup>II</sup>(Bzacabzasal)] (۵)
- ۵۲ ۶-۴-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس [Cu(Bzacabzasal)] (۶)
- ۵۳ ۵-۳-۳ بررسی طیف <sup>1</sup>H-NMR
- ۵۳ ۱-۵-۳ طیف <sup>1</sup>H-NMR لیگاند (H<sub>2</sub>Bzacabzasal):
- ۵۴ ۶-۳-۳ ساختار بلوری ترکیب‌های:
- ۵۴ ۱-۶-۳ ساختار بلوری لیگاند H<sub>2</sub>Bzacabzasal (۱)
- ۵۸ ۲-۶-۳ ساختار بلوری کمپلکس [Mn(Bzacabzasal)(N<sub>3</sub>)(EtOH)] (۲)
- ۶۱ ۳-۶-۳ ساختار بلوری کمپلکس [Mn(Bzacabzasal)(NCS)(CH<sub>3</sub>OH)] (۳):
- ۶۳ ۴-۶-۳ ساختار بلوری کمپلکس [Ni(Bzacabzasal)] (۴)
- ۶۵ ۵-۶-۳ ساختار بلوری کمپلکس [Cu(Bzacabzasal)] (۵):
- ۶۸ ۷-۳-۳ مطالعه الکتروشیمی کمپلکس‌های سنتز شده:
- ۶۸ ۱-۷-۳ بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس [Mn(Bzacabzasal)(N<sub>3</sub>)(EtOH)] (۲)
- ۶۹ ۲-۷-۳ بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس [Mn(Bzacabzasal)(NCS)(CH<sub>3</sub>OH)] (۳)
- ۷۰ ۳-۷-۳ بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس [Fe(salabza)Cl] (۴)
- ۷۱ ۴-۷-۳ بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس [Ni(Bzacabzasal)] (۵)
- ۷۲ ۵-۷-۳ بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس [Cu(Bzacabzasal)] (۶)

۷۳

۳-۸- نتیجه گیری

۷۴

۳-۹- آینده نگری

۷۵

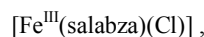
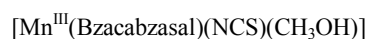
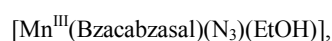
فصل چهارم: اطلاعات تکمیلی

۱۱۸

مراجع

## چکیده

ایمین‌های N-استخلافی که به عنوان باز شیف شناخته می‌شوند، نمایانگر بخش وسیعی از ترکیب‌های آلی هستند. این ترکیب‌ها به طور معمول در واکنش‌های تراکمی یک آمین نوع اول با ترکیب‌های کربونیل‌دار حاصل می‌شوند. اولین گزارش از این نوع واکنش توسط هوگو شیف در دهه‌ی ۱۸۶۰ گزارش شد. پس از آن بازهای شیف به طور گسترده‌ای به عنوان حدواسط‌های سنتزی و به عنوان لیگاند در کونوردینه شدن به یون‌های فلزهای واسطه و واسطه‌ی داخلی مورد استفاده قرار گرفتند. بازهای شیف به طور عام لیگاندهایی دو دندانه، سه دندانه، چهار دندانه و یا چند دندانه هستند که قادرند با فلزهای واسطه کمپلکس‌های بسیار پایداری را تشکیل دهند. کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف به دلیل داشتن خواص ضد قارچی، ضد میکروبی، ضد سرطان، ضد ویروسی، علف کشی و نیز کاربردهای صنعتی‌شان به طور وسیعی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند. این ترکیب‌ها به عنوان مدل‌های گونه‌های مهم بیولوژیکی به کار می‌روند. از آن گذشته این ترکیب‌ها دارای کاربردهایی در واکنش‌های کاتالیتیکی شبه بیو نیز هستند. هم‌چنین می‌توانند به عنوان رادیوداروها برای هدف‌گیری سلول‌های سرطانی عمل کنند. به علاوه خواص ترموکرومیک و فوتوکرومیک حالت جامد نیز در این ترکیب‌ها دیده می‌شود که منجر به استفاده‌ی آن‌ها در در زمینه‌های مختلف علم مواد هم‌چون کنترل و اندازه‌گیری شدت تابش، سیستم‌های نمایشی و دستگاه‌های حافظه نوری شده است. در سال‌های اخیر سنتز و ساختار پژوهی لیگاندهای باز شیف نامتقارن مانند لیگاندهای  $H_2Salabza$ ,  $H_2Naphtabza$ ,  $H_2Pyrabza$  و... در گروه تحقیقاتی ما مورد توجه قرار گرفته است. در ادامه‌ی این راه، لیگاند باز شیف چهار دندانه‌ی نامتقارن  $H_2Bzacabzasal$  و کمپلکس‌های فلزی:



در این پایان‌نامه سنتز و شناسایی شد. در تلاش برای سنتز کمپلکس آهن با لیگاند نامتقارن  $H_2Bzacabzasal$  هیدرولیز لیگاند فوق‌رخ داده و کمپلکس  $[Fe^{III}(salabza)(Cl)]$  با روش قالب سنتز شد. تشکیل کمپلکس فوق‌را می‌توان به حضور آنیون مخالف کلر و فعال‌سازی پیوند ایمنی توسط این یون و مساعد کردن این پیوند برای هیدرولیز نسبت داد. لیگاند نامتقارن  $H_2Bzacabzasal$  و کمپلکس‌های سنتز شده توسط روش‌های طیف‌سنجی UV-Vis و FT-IR، آنالیز عنصری و  $^1H-NMR$  مورد شناسایی قرار گرفتند. لیگاند و کمپلکس‌های ۱-۴ با پراش پرتو ایکس تعیین ساختار شدند. خواص الکتروشیمیایی این ترکیب‌ها نیز توسط ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی:

۱- لیگاند باز شیف نامتقارن ۲- کمپلکس‌های فلزی ۳- هیدرولیز باز شیف ۴- ویژگی‌های طیفی ۵- ساختار بلوری X-ray ۶- ولتامتری چرخه‌ای

## فصل اول

### اصول مقدماتی

#### ۱-۱- مقدمه‌ای بر ترکیبات کوئوردیناسیون

تاریخ پیدایش ترکیب‌های کوئوردیناسیون به پایان سده‌ی هجدهم باز می‌گردد. نخستین بار دو دانشمند به نام‌های بلامسترند<sup>۱</sup> و یورگنسن<sup>۲</sup>، بررسی‌های گسترده خود را روی سنتز ترکیب‌های کمپلکس شروع کردند و نظریه‌ای را درباره‌ی این دسته از ترکیب‌های پیچیده ارائه دادند، که به نظریه‌ی زنجیری معروف شد. این نظریه با مطرح کردن ظرفیت مشخص و ثابت برای فلز و با قیاسی از ساختار ترکیب‌های آلی بیان گردید. شناسایی ماهیت واقعی کمپلکس‌ها با کار آلفرد ورنر<sup>۳</sup> (۱۸۶۶-۱۹۱۹) شروع شد. او به خاطر این کار در سال ۱۹۱۳ موفق به دریافت جایزه نوبل شد [۱-۲].

کمپلکس‌ها ارتباطی تنگاتنگ با زندگی انسان دارند. کلروفیل که نقش کاتالیتیکی در فوتوسنتز گیاهان دارد، کمپلکسی از یون منیزیم، و هموگلوبین که رنگ قرمز خون به آن نسبت داده می‌شود، کمپلکسی از یون آهن، و بالاخره ویتامین B<sub>12</sub> کمپلکسی از یون کبالت (III) است [۳]. شناسایی و کاربرد ترکیب‌های کوئوردیناسیون امروزه در رشته‌های مختلف علمی مشهود است. به عنوان مثال در شیمی تجزیه این ترکیب‌ها می‌توانند به عنوان الکتروود شناساگر یون به کار روند [۴-۵]. بسیاری از کمپلکس‌ها دارای نقش کاتالیتیکی در فرآیندهای صنعتی و آزمایشگاهی هستند و با نگاهی به مقاله‌های منتشر شده می‌توان به کاربرد روزافزون این ترکیب‌ها در علم پزشکی و بیوشیمی نیز پی برد.

#### ۱-۲- ساختار و تشکیل پیوند در مولکول‌ها

توسعه شیمی معدنی مدرن بر اساس استفاده روزافزون از روش‌های طیف سنجی بود. فنون جدید هم‌چون بلورنگاری با پرتوی ایکس و طیف‌بینی، تعیین ساختار مولکول‌ها و یون‌های کمپلکس را با صحت زیاد امکان پذیر ساخته است. با افزوده شدن اطلاعات ما درباره ساختار مولکول‌ها و یون‌های کمپلکس درک ما از چگونگی تشکیل پیوند نیز افزایش یافته است. نظریه‌های نیرومندتر تشکیل پیوند به ما این امکان را داده است که پیش‌گویی‌ها و مقایسه‌های دقیقی، نه تنها درباره ساختار، بلکه همچنین درباره طیف‌بینی و واکنش‌پذیری کمپلکس‌ها داشته باشیم. از

<sup>1</sup> C. W. Blomstrand

<sup>2</sup> S. M. Jørgensen

<sup>3</sup> A. Werner

این رو در ابتدا به بررسی مهم‌ترین نظریه‌های پیوندی در ترکیب‌های کوئوردیناسیون می‌پردازیم. نظریه‌های ساده‌تر تشکیل پیوند اگرچه ناکامل‌اند و فقط تا حدودی صحیح هستند، هنوز هم به خاطر درس‌هایی که درباره ساختار الکترونی در ملکول‌ها فراهم می‌کنند، مفید هستند.

### ۱-۲-۱- نظریه پیوند ظرفیت (VBT)<sup>۱</sup>

این نظریه در سال ۱۹۳۱ توسط لینوس پاولینگ<sup>۲</sup> ارائه شد و در آن جهت تشکیل پیوند، هم‌پوشانی اوربیتال‌های اتمی به ویژه اوربیتال‌های هیبریدی در نظر گرفته شد. از دیدگاه پیوند ظرفیت، در تشکیل یک کمپلکس، فلز یا یون فلزی به عنوان اسید لوئیس و لیگاند، به عنوان باز لوئیس عمل می‌کند. توجه بسیاری از خواص ترکیب‌های کوئوردیناسیون، مانند رنگی بودن آن‌ها، بر اساس این نظریه کاری مشکل و حتی در مواردی غیرممکن است [۶]. این تئوری بر مبنای جفت شدن اسپین الکترون‌ها و حداکثر هم‌پوشانی اوربیتال‌های اتمی این الکترون‌ها استوار است. به عنوان مثال در یک کمپلکس هشت وجهی مجموعه‌ای از شش اوربیتال s و p و d به صورت هیبرید  $sp^3d^2$  یا  $d^2sp^3$  در آمده که متوجه گوشه‌های یک هشت وجهی هستند. از پنج اوربیتال d، دو اوربیتال  $dx^2-y^2$  و  $dz^2$  بر روی محور و در راستای لیگاند قرار دارند و برای تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی مناسب‌ترند [۷].

### ۱-۲-۲- نظریه میدان بلور (CFT)<sup>۳</sup>

نظریه میدان بلور نخستین بار توسط دو فیزیکدان به نام‌های بته<sup>۴</sup> (۱۹۲۹) و سپس وان ولک<sup>۵</sup> (۱۹۳۲) به منظور بررسی خواص مغناطیسی، توجه رنگ و چگونگی تشکیل پیوند بین اتم مرکزی و لیگاند در ترکیب‌های کوئوردیناسیون مطرح شد. اگرچه ارائه‌ی آن با نظریه‌ی پیوند والانس پاولینگ هم‌زمان بود، اما تا سال ۱۹۵۰ چندان شناخته شده نبود. در این نظریه لیگاندها نه به عنوان گروه‌های پیوند دهنده، بلکه به صورت بارهای نقطه‌ای در نظر گرفته شده و تمام نیروها به صورت الکتروستاتیک در نظر گرفته می‌شوند. این نوع برهم‌کنش باعث کاهش هم‌ترازی اوربیتال‌های d و در نتیجه شکافتگی آن‌ها می‌شود. میزان شکافتگی بستگی به تقارن مولکول دارد و با انجام محاسبات مکانیک کوانتوم میزان آن به دست می‌آید. شکل ۱-۱ شکافتگی اوربیتال‌های d اتم مرکزی را در میدان‌های مختلف نشان می‌دهد.

این مدل سهم بسیاری در درک مفاهیم کیفی طیفی و خواص مغناطیسی کمپلکس‌ها داشته است. با این حال عمده‌ترین اشکال آن نادیده گرفتن اثرات کوالانسی پیوند و در نتیجه در نظر نگرفتن هم‌پوشانی اوربیتال‌های لیگاند-فلز است. در نظریه اصلاح شده تحت عنوان تئوری میدان لیگاند (LFT)<sup>۶</sup>، با در نظر گرفتن پارامترهای دافعه الکترونی یون فلزی، به عنوان پارامتری متفاوت با مقدار آن در یون فلزی آزاد، اثر کوالانسی در پیوند مد نظر قرار می‌گیرد. در

<sup>1</sup> Valence Bond Theory

<sup>2</sup> Linus Pauling

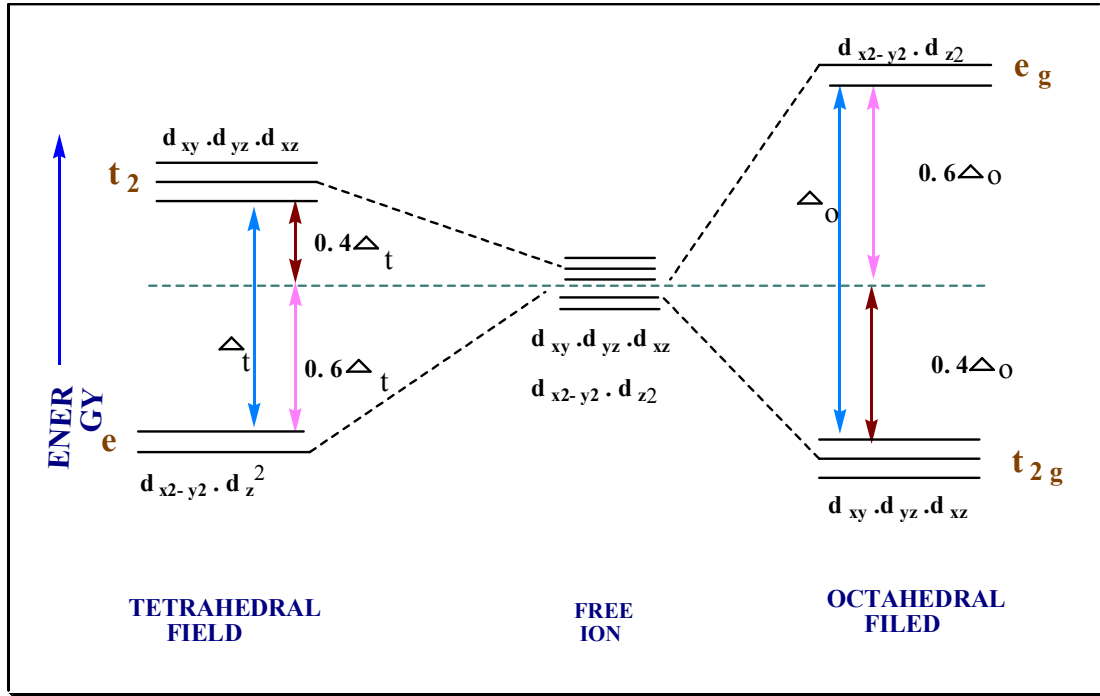
<sup>3</sup> Crystal Field Theory

<sup>4</sup> H. Bette

<sup>5</sup> H. Van Vleck

<sup>6</sup> Ligand Field Theory

نتیجه میزان شکافتگی اوربیتال‌های d به میزان برهم کنش لیگاند و فلز، با در نظر گرفتن پیوند کووالانسی بستگی خواهد داشت [۸].



شکل (۱-۱) شکافتگی پنج اوربیتال d اتم مرکزی در کمپلکس‌ها با ساختارهای متفاوت

### ۱-۲-۳- نظریه اوربیتال مولکولی (MOT)<sup>۱</sup>

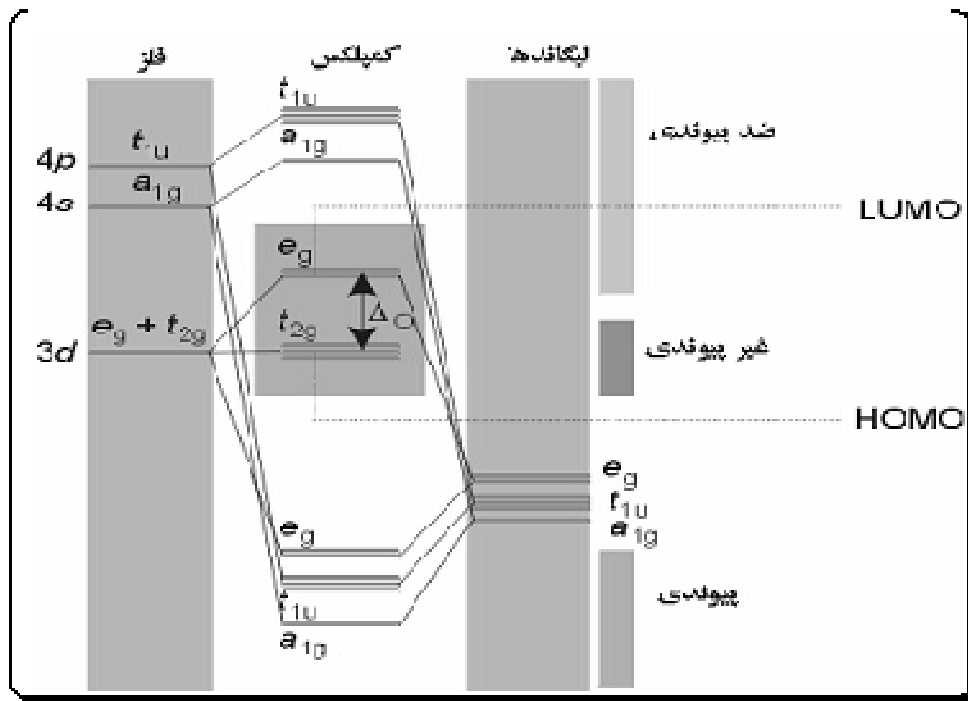
نظریه اوربیتال مولکولی کامل‌ترین و واضح‌ترین تئوری در بررسی ساختاری ترکیب‌های کوئوردیناسیون است که بر اساس آن اوربیتال‌های اتمی از طریق تشکیل ترکیب‌های خطی منطبق با تقارن (SALC)<sup>۲</sup>، اوربیتال‌های مولکولی را به وجود می‌آورند. تئوری اوربیتال مولکولی برای تشکیل پیوند در کمپلکس‌ها، همان اوربیتال‌هایی از فلز مرکزی را به کار می‌گیرد که نظریه پیوند ظرفیت برای این منظور مورد استفاده قرار داده است. اما علاوه بر آن، اوربیتال‌های لیگاند‌های کوئوردینه شده را نیز مد نظر دارد. بنابراین در یک کمپلکس شش کوئوردینه به طور کل پانزده اوربیتال برای ساختن اوربیتال‌های مولکولی وجود دارد که نه اوربیتال مربوط به فلز و شش اوربیتال مربوط به شش لیگاند اطراف فلز می‌باشد (شکل (۱-۲)). این نظریه در قالب یک بررسی همه جانبه، انرژی پیوندها را نیز شامل می‌شود. مزیت مهم آن بر نظریه میدان لیگاند این است که می‌توان سهم  $\sigma$  و  $\pi$  را از هم جدا کرد [۶].

مدل هم‌پوشانی زاویه‌ای (AOM)<sup>۳</sup> صورت کمی نظریه اوربیتال مولکولی برای بیان چگونگی تشکیل پیوند است که در این خصوص بیشتر توضیح داده خواهد شد.

<sup>۱</sup> Molecular Orbital Theory

<sup>۲</sup> Symmetry Adopted Linear Combinations

<sup>۳</sup> Angular Overlap Model

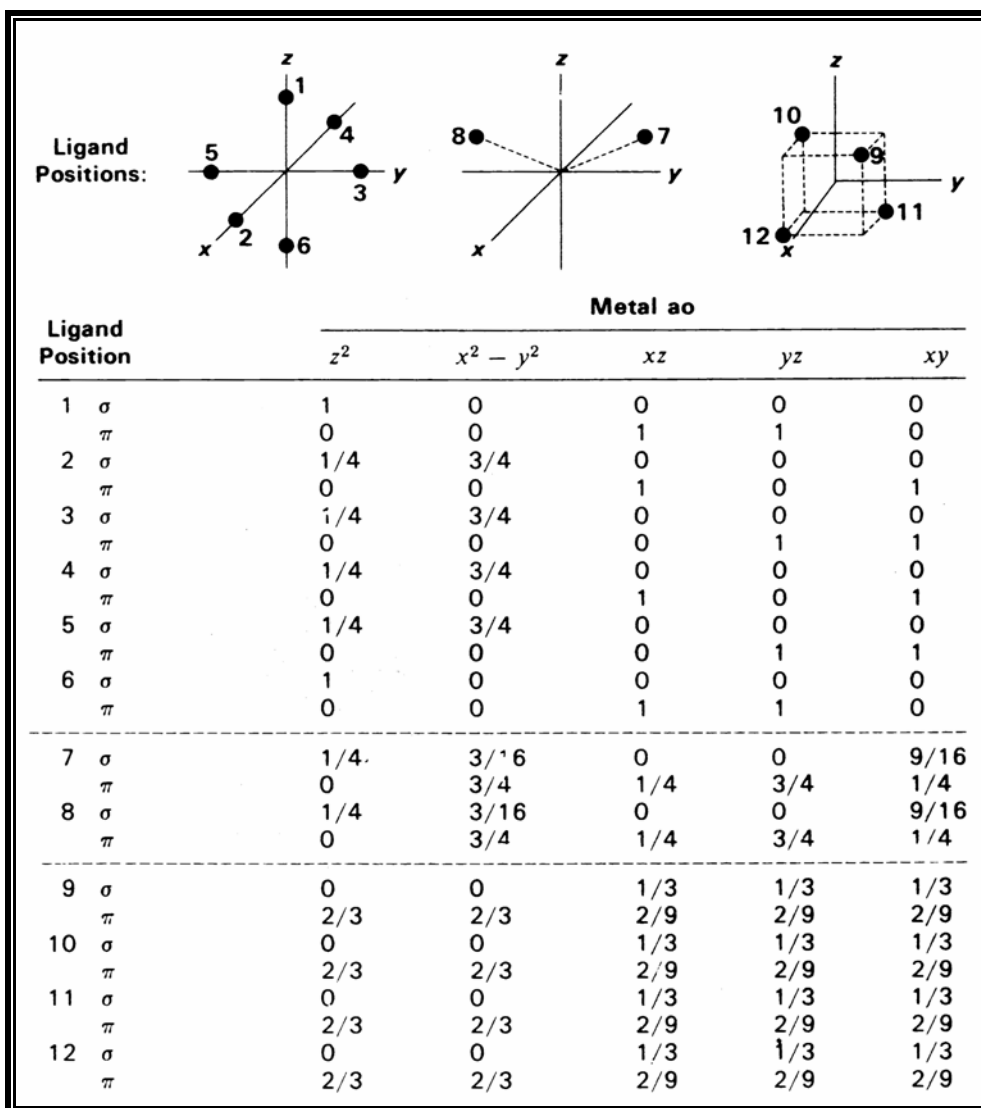


شکل (۲-۱) ترازهای انرژی اوربیتال‌های مولکولی در کمپلکس هشت وجهی

#### ۱-۲-۴- مدل هم پوشانی زاویه‌ای (AOM)

این مدل نخستین تقریب ساده به منظور ساده‌تر کردن محاسبات برای مدل کامل اوربیتال مولکولی است و تمام خصوصیات برهم کنش‌های لیگاند-فلز را که برای درک انرژی، ساختار، ویژگی‌های مغناطیسی، رنگ کمپلکس و پیش‌بینی واکنش‌های گرمایی و فتوشیمیایی لازم است، در بر می‌گیرد.

بر اساس این روش، انرژی اوربیتال‌های مولکولی یک کمپلکس توسط پارامترهای شعاعی  $e_\sigma$ ،  $e_\pi$ ،  $e_\delta$  که به ترتیب برای نمایش مقادیر انرژی مربوط به برهم کنش‌های  $\sigma$ ،  $\pi$  و  $\delta$  به کار می‌روند، و ضرایب عددی محاسبه می‌شود. در این روش فاصله لیگاند تا فلز، تقارن کمپلکس، نوع لیگاند (فقط دهنده  $\sigma$ ، دهنده  $\sigma$  و دهنده  $\pi$ ، دهنده  $\sigma$  و گیرنده  $\pi$ )، همگی نقش اساسی در تفسیر خصوصیات کمپلکس ایفا می‌کنند (شکل (۳-۱)). ضرایب عددی پارامترهای AOM برای تقارن‌های مختلف محاسبه شده و در جدول‌های AOM موجود است [۹]. در حقیقت، عنوان هم‌پوشانی زاویه‌ای به این سبب به کار می‌رود که مقدار هم‌پوشانی به مقدار زیادی به زاویه‌های اوربیتال‌های فلزی و زاویه‌ای که لیگاند وارد می‌شود، بستگی دارد. مدل هم‌پوشانی زاویه‌ای همراه با نظریه اوربیتال مولکولی برای تعیین ساختار الکترونی و توجیه طیف الکترونی قابل استفاده می‌باشد.



شکل ۱-۳. مقادیر برهم کنش برای موقعیت‌های مختلف لیگاندها با هر یک از اوربیتال‌های d براساس AOM

### ۱-۳-۳-طیف‌های الکترونی

طیف‌های الکترونی مطالعه‌ی سطوح انرژی در یک کمپلکس را برای ما فراهم می‌کند. خصوصیات طیفی در یک ترکیب کوئوردیناسیون به تفاوت حالت پایه و برانگیخته آن مربوط می‌شود. جهش‌های الکترونی را می‌توان به چند دسته کلی تقسیم‌بندی کرد:

#### ۱-۳-۱- جهش‌های الکترونی d-d

جهش الکترونی d-d بین ترازهای الکترونی حاصل از شکافتگی اوربیتال‌های هم‌تراز d بر اثر قرار گرفتن در میدان بلور صورت می‌گیرد و طیف‌های میدان لیگاند یا همان طیف‌های الکترونی d-d را به وجود می‌آورد. ناحیه جذب این جهش‌ها در تابش‌های الکترومغناطیس، زیرقرمز نزدیک تا فرابنفش است. این جهش‌ها عامل اصلی ایجاد رنگ در کمپلکس‌های فلزهای واسطه است. بر اساس نظریه میدان بلور جهش‌های الکترونی d-d درون اتم مرکزی صورت



می‌گیرد و تعداد نوارهای جذبی و انرژی آن‌ها تنها از روی تعداد الکترون  $d$ ، قدرت و تقارن میدان بلور تعیین می‌شود. دو شاخص مهم در یک انتقال الکترونی عبارتند از انرژی انتقال و شدت انتقال یا شدت پیک. انرژی انتقال مربوط به انرژی لازم برای انتقال از تراز پایه به یکی از ترازهای برانگیخته می‌باشد که این انرژی بسته به قدرت میدان لیگاند و نوع اتم مرکزی، برای کمپلکس‌های مختلف متفاوت است. عوامل مؤثر بر  $\Delta$  یا  $10Dq$  (فلز و لیگاند) بر انرژی انتقال نیز مؤثرند. دومین شاخص مهم یعنی شدت انتقال مربوط به تعداد کمپلکس‌های موجود در محلول است که در اثر تابش طول موج لازم، قادر به انجام انتقال الکترونی باشند. در حقیقت شدت انتقال به تعداد انتقال و مجاز یا غیرمجاز بودن انتقال برمی‌گردد. مجاز بودن یک انتقال توسط قواعد انتخاب، یعنی قواعد منع اسپین و منع لاپورت و هم‌چنین با مقدار  $\epsilon$  (ضریب جذب مولار) مشخص می‌شود.

### الف- قاعده منع اسپین (یا منع چندگانگی)

مفهوم این قاعده آن است که تنها آن دسته از جهش‌های الکترونی در کمپلکس‌های فلزهای واسطه مجازند که موجب تغییر اسپین یا چندگانگی تراز الکترونی نشوند؛ در غیر این صورت مجاز نیستند. به بیان دیگر جهش الکترونی تنها بین دو حالت الکترونی هم‌اسپین مجاز است. البته این قاعده تنها در میدان‌های ضعیف به طور کامل صدق می‌کند. اما در میدان‌های قوی که جفت شدن اسپین-اوربیتال امکان وقوع دارد، این قاعده به طور کامل رعایت نمی‌شود. بر همین اساس است که در طیف بسیاری از کمپلکس‌های فلزهای واسطه، جذب‌هایی که از نظر اسپین مجاز نیستند، مشاهده می‌شوند. البته شدت جذب در این انتقال‌ها بسیار کمتر از شدت جذب‌های مجاز از نظر اسپین است. بدیهی است که شدت آن‌ها با افزایش میزان جفت شدن اسپین-اوربیتال بالا می‌رود. ناگفته نماند که ضریب جفت شدن اسپین-اوربیتال، به ترتیب  $d^1 > d^2 > d^3 > d^4 > d^5$  در سری-های سه گانه فلزهای واسطه افزایش می‌یابد [۲].

### ب- قاعده منع لاپورت

واقعیت این است که تنها مکانیسم مهم برای جذب نور به وسیله کمپلکس‌ها مکانیسم دو قطبی الکتریکی است. بر اساس این مکانیسم، یک جهش بین دو تراز انرژی  $a$  و  $b$  تنها در صورتی می‌تواند به صورت تابش دو قطبی الکتریکی صورت گیرد که انتگرال ممان جهش، مخالف صفر باشد. بنابراین در یک مولکول یا یون دارای مرکز تقارن، تنها انتقال‌هایی مجازند که با تغییر در تقارن همراه باشند. طبق این قاعده جهش‌هایی مجازند که در آن‌ها  $\neq 0$   $\Delta L$  و برابر با  $\pm 1$  باشد. یعنی انتقال  $g \rightarrow g$  یا  $u \rightarrow u$  غیر مجاز بوده و تنها انتقال‌های  $g \rightarrow u$  و  $u \rightarrow g$  مجاز می‌باشند. پس با توجه به این دو قاعده انتقال‌های  $d-d$  غیر مجاز هستند و باید شدتی مساوی صفر داشته باشند. ولی علت وجود این نوارهای جذبی، هر چند ضعیف، این است که راه کارهای شدت دهنده مانند جفت شدن ارتعاشی، (جفت شدن توابع ارتعاشی و الکترونی) وجود دارد که نظم هشت وجهی را به گونه‌ای بر هم می‌زنند. با این ترتیب مرکز تقارن از بین می‌رود و اوربیتال‌های  $d$  به طور دقیق خصلت  $g$  نداشته و با اختلاط آن‌ها با اوربیتال‌های  $p$  قاعده منع لاپورت شکسته می‌شود. شدت نوارهای جذبی در کمپلکس‌های چهار وجهی که مرکز تقارن ندارند به طور معمول به دلیل امکان اختلاط اوربیتال‌های  $d$  و  $p$ ، بیشتر از کمپلکس‌های هشت وجهی و مسطح مربعی است [۲].

### ۱-۳-۲- جهش‌های انتقال بار

جذب پدید آمده از انتقال یک الکترون بین لیگاند و فلز مرکزی در یک کمپلکس را طیف انتقال بار (CT)<sup>۱</sup> گویند. انتقال‌های CT قواعد انتقال را نقض نمی‌کنند و بر خلاف انتقال‌های d-d به طور عموم از نظر چندگانگی لاپورت مجازند. از این‌رو نوارهای جذبی قوی تولید می‌کنند و بیشتر نوارها در ناحیه فرابنفش نزدیک دیده می‌شوند. در طیف برخی کمپلکس‌های فلزی، یک هم‌پوشانی میان انتهای نوار انتقال بار و جذب d-d رخ می‌دهد. این پدیده سبب می‌شود تا تمام انتقال‌های d-d کمپلکس به طور مشخص در طیف دیده نشوند. این نوع جهش‌های الکترونی ممکن است در چند صورت انجام گیرد:

#### الف- انتقال بار لیگاند به فلز (LMCT)<sup>۲</sup>

در این نوع از جهش‌ها انتقال الکترون از اوربیتال‌های مولکولی که بیشتر روی لیگاند مستقر هستند ( $\pi$  و  $\sigma$ ) به اوربیتال‌های مولکولی که بیشتر روی اتم مرکزی مستقرند، صورت می‌گیرد که به LMCT موسوم است. این جهش انتقال بار همراه با کاهش یون فلزی اتفاق می‌افتد از آنجا که در این عمل فلز کاهش یافته، هرچه فلز آسان‌تر قابلیت کاهش را داشته باشد و لیگاند آسان‌تر اکسید شود، انرژی انتقال کمتر است.

#### ب- انتقال بار فلز به لیگاند (MLCT)<sup>۳</sup>

در نوع دیگر، جهش الکترون از اوربیتال‌های مولکولی ناپیوندی یا ضدپیوندی که بیشتر روی اتم مرکزی مستقر است و خصلت فلزی دارد، به اوربیتال‌های مولکولی ضدپیوندی که بیشتر روی لیگاندها مستقرند، صورت می‌گیرد. در این مورد، تمایل اتم مرکزی به کاهش دادن بار الکتریکی منفی خود و انتقال آن به لیگاندها، انرژی این گونه از جهش‌ها را تعیین می‌کند [۱۰].

#### ج- انتقال بار فلز به فلز (MMCT)<sup>۴</sup>

نوع دیگری از انتقال MMCT است که در کمپلکس‌های دو هسته‌ای فلزی M-L-M که دو فلز دارای اعداد اکسایش متفاوتی باشند، مشاهده می‌شود این انتقال با برانگیختن الکترون از لایه ظرفیت یک اتم فلز به لایه ظرفیت اتم دیگر همراه است. به این نوع انتقال‌ها، انتقال‌های بین ظرفیتی (IT)<sup>۵</sup> نیز می‌گویند. در این مورد اگر لیگاند پل‌ساز مناسبی بین دو مرکز فلزی وجود داشته باشد انتقال بین ظرفیتی مورد نظر دارای شدت کافی خواهد بود. به طور معمول ترکیب‌هایی که این پدیده در مورد آن‌ها روی می‌دهد به شدت رنگی هستند [۱۱].

#### د- انتقال بار لیگاند به لیگاند (LLCT)<sup>۶</sup>

الکترون در این نوع از انتقال بار نیز از یک لیگاند به لیگاند دیگر منتقل می‌شود که به آن LLCT گویند [۱۲].

<sup>1</sup> Charge Transfer

<sup>2</sup> Ligand to Metal Charge Transfer

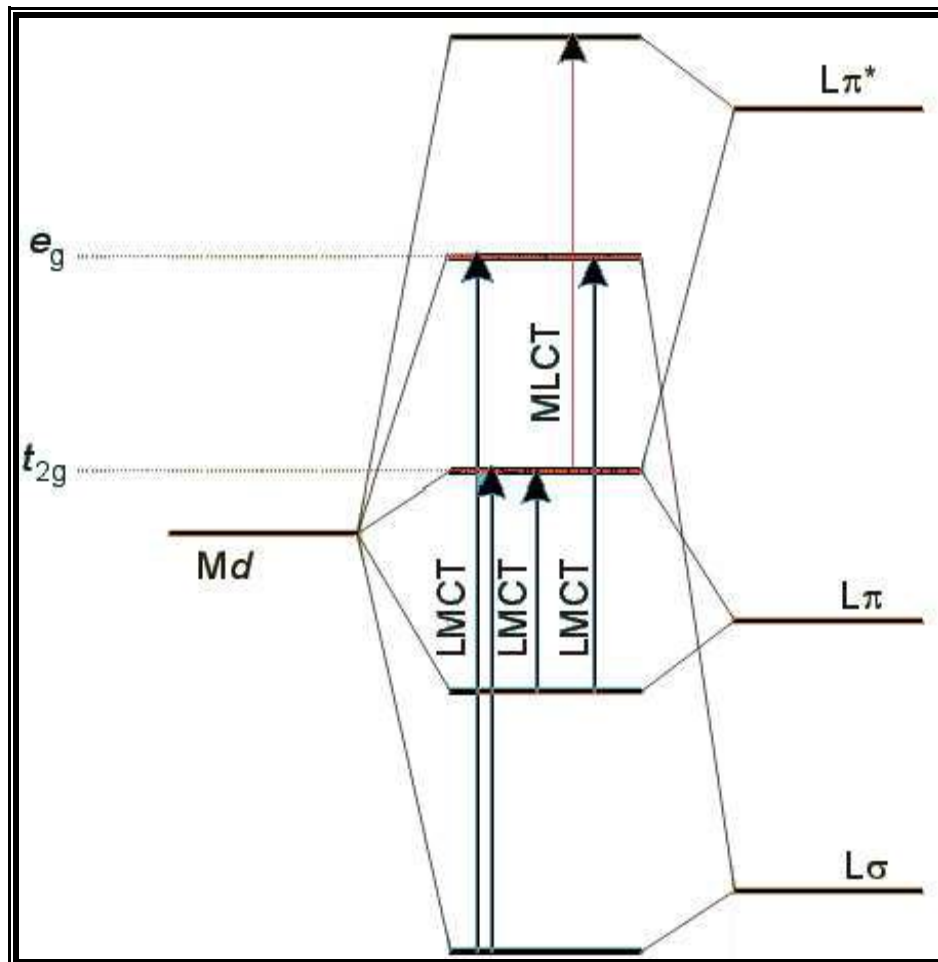
<sup>3</sup> Metal to Ligand Charge Transfer

<sup>4</sup> Metal to Metal Charge Transfer

<sup>5</sup> Intervalence Transfer

<sup>6</sup> Ligand to Ligand Charge Transfer

در انتقال‌های CT بر خلاف انتقال‌های d-d، نوع حلال مهم است و با تغییر حلال ممکن است انرژی انتقال تغییر کند. در شکل (۴-۱) ترازهای انرژی و انتقال‌های الکترونی انتقال بار نشان داده شده است.



شکل (۴-۱). جهش‌های الکترونی انتقال بار در کمپلکس هشت وجهی

### ۱-۳-۳- جهش‌های الکترونی درون لیگاند

این نوع جهش‌های الکترونی به جهش الکترون از یک اوربیتال در یک لیگاند به اوربیتال دیگر در همان لیگاند (مانند لیگاند SCN) و لیگاندهای دارای سیستم  $\pi$  و همراه با جذب انرژی از ناحیه فرابنفش صورت می‌پذیرد. از این رو کمتر تحت تاثیر کوئوردینه شدن لیگاند به فلز مرکزی، قرار می‌گیرند. نوارهای جذبی این نوع جهش‌های الکترونی نزدیک به همان شدت نوارهای انتقال بار و در مجاورت آنها قرار دارند [۲].

### ۱-۴- شیمی فلزات

#### ۱-۴-۱- شیمی منگنز

منگنز دارای فراوانی خوبی می‌باشد. نقطه ذوب آن  $1247^{\circ}\text{C}$  و به طور کامل الکتروپوزیتیو و دارای بالاترین تعداد حالت‌های اکسایش است. ترکیب‌های منگنز (III) بیشتر دارای ساختار هشت‌وجهی با واپیچش یان-تالر هستند. منگنز فلزی است که به گونه گسترده‌ای در بافت‌های بدن گیاهان و جانوران وجود دارد. این فلز از جمله مواد معدنی کمیاب به شمار می‌آید و به مقدار بسیار کم در بدن انسان یافت می‌شود. منگنز یکی از مواد غذایی اساسی است که در پایه‌ریزی بافت هم‌بند چربی و کلسترول، استخوان، عوامل لختگی خون و پروتئین نقش دارد. این ماده همچنین برای عملکرد طبیعی مغز لازم است. منگنز جزئی از ترکیب منگنز سوپراکسید دیسموتاز (MnSOD) است که به عنوان آنتی‌اکسیدان، بدن را از رادیکال‌های آزاد محافظت می‌کند [۱۳]. در دهه‌های اخیر ارتباط میان منگنز و دیابت بررسی شده است اما هنوز این ارتباط به طور کامل درک نشده است. منگنز نقش مهمی را در متابولیسم کربوهیدرات‌ها دارد، که امکان دارد در رهایش و فعالیت انسولین مؤثر باشد. به طور مکرر مشاهده شده است، افرادی که سطح منگنز پایینی در خون خود دارند، دارای دیابت نوع دو هستند. به احتمال زیاد کمبود منگنز کنترل قند خون را در دیابت نوع دو سخت‌تر می‌کند. به تازگی نشان داده شده است که در افرادی که در رژیم غذایی خود منگنز بیشتری مصرف می‌کنند (شامل حبوبات، آجیل و سبزیجات برگ‌دار سبز) خطر دیابت نوع دو کاهش یافته است. هم‌چنین تکمیل منگنز مورد نیاز در بیماران دیابتی حساسیت و ترشح انسولین را افزایش می‌دهد [۱۴].

#### ۱-۴-۲- شیمی آهن

آهن بعد از آلومینیوم فراوان‌ترین فلز در بین کلیه‌ی عنصرهای موجود در قشر زمین است. کمپلکس‌های آهن (III) بیشتر دارای ساختار هشت‌وجهی هستند. اما چندین کمپلکس با ساختار چهاروجهی نیز از آن دیده شده است که مهم‌ترین آن‌ها  $\text{FeCl}_4$  است. تمایل آهن (III) برای لیگاندهای آمینی خیلی کم است و کمپلکس‌های پایدار از این ترکیب‌ها بیشتر مربوط به آمین‌های کی‌لیت دهنده است که در آن‌ها، میدان لیگاند به اندازه کافی قوی است. آهن (III) بیشترین تمایل را برای لیگاندهایی دارد که از طریق اتم اکسیژن کوئوردینه می‌شوند. آهن یکی از متداول‌ترین و مهم‌ترین **عنصرهای واسطه** است که دارای نقش مهمی در سیستم‌های حیاتی است. پروتئین‌های آهن‌دار هم<sup>۱</sup> هم‌چون هموگلوبین، میوگلوبین، سیتوکروم‌ها، فردوکسین‌ها، رابردوکسین‌ها و برخی از آنزیم‌ها مانند **کاتالاز و پراکسیداز** در فرایندهای اساسی انتقال اکسیژن و انتقال الکترون دخالت دارند. مولکول‌های دیگری هم وجود دارند که نقش آن‌ها ذخیره و انتقال خود آهن است. آهن به همراه مولیبدن در آنزیم‌هایی که تثبیت نیتروژن را کاتالیز می‌کنند یافت می‌شود [۱۷].

#### ۱-۴-۳- شیمی نیکل

نیکل به رنگ سفید نقره‌ای است، دارای رسانایی گرمایی و الکتریکی زیاد بوده و نقطه ذوب آن  $1452^{\circ}\text{C}$  است. نیکل فرومغناطیس است، ولی نه به اندازه آهن؛ دارای آرایش الکترونی  $4s^2 3d^8$  و حالت‌های اکسایش -۱، ۰، ۱، ۲، ۳، ۴ است. نیکل (II) کمپلکس‌های زیادی با اعداد کوئوردیناسیون ۴، ۵ و ۶ تشکیل می‌دهد. اکثر کمپلکس‌های

<sup>۱</sup> Hem