

صلاة الاضلاع



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

سنتز، شناسایی و تعیین ساختار کمپلکس‌های مس (II) با لیگاند بازشیف
با ساختار نامتقارن HBzabza و بررسی اثر کاتالیتیکی یون مخالف
بر هیدرولیز و نوآرایی ایمین

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

رقیه صادقی

اساتید راهنما

پروفسور مهدی امیر نصر

پروفسور شادپور ملک پور



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی خانم رقیه صادقی
تحت عنوان

**سنتز، شناسایی و تعیین ساختار کمپلکس های مس (II) با لیگاند بازشیف
با ساختار نامتقارن HBzabza و بررسی اثر کاتالیتیکی یون مخالف بر
هیدرولیز و نوآرایی ایمین**

در تاریخ ۱۳۹۰/۰۱/۲۰ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- | | |
|------------------------|----------------------------------|
| پروفسور مهدی امیر نصر | ۱- استاد راهنمای پایان نامه |
| پروفسور شادپور ملک پور | ۲- استاد راهنمای پایان نامه |
| سرکار خانم ثریا مقدادی | ۳- استاد مشاور پایان نامه |
| دکتر شهرام تنگستانی | ۴- استاد داور |
| دکتر کاظم کرمی | ۵- استاد داور |
| دکتر بیژن نجفی | ۶- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده |

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

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
۲	فصل اول: اصول مقدماتی
۳	۱-۱- پیوند در ترکیب های کوئوردیناسیون
۳	۱-۱-۱- نظریه پیوند ظرفیت
۴	۱-۱-۲- نظریه میدان بلور
۵	۱-۱-۳- نظریه میدان لیگاند
۶	۱-۱-۴- نظریه اوربیتال مولکولی
۶	۱-۱-۵- مدل هم پوشانی زاویه ای
۷	۲-۱- طیفهای الکترونی در ترکیبات معدنی
۷	۱-۲-۱- انتقال الکترونی. d-d.
۸	۲-۲-۱- انتقال های الکترونی. جابجایی بار
۸	۲-۳-۱- انتقال های الکترونی درون لیگاند
۸	۲-۴-۱- انتقال بین والانس (IT)
۸-۹	۳-۱- شیمی و خواص بیولوژیکی مس (II)
۹-۱۰	۴-۱- شیمی کبالت (II)
۱۰-۱۲	۵-۱- شیمی آزید
۱۳	۶-۱- شیمی کربوکسیلات
۱۴-۱۶	۷-۱- لیگاند های باز شیف و ترکیبات کمپلکس آنها
۱۷	۸-۱- کاربرد لیگاندهای باز شیف

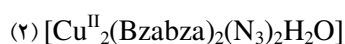
۱۸-۲۰	۹-۱- لیگاندهای باز شیف با ساختار نامتقارن و کاربرد آنها
۲۰-۲۱	۱۰-۱- سنتز کمپلکس باز شیف به روش تمپلت
۲۱-۲۲	۱۱-۱- هیدرولیز ایمین
۲۲-۲۵	۱-۱۱-۱- هیدرولیز ایمین توسط آنیون های مخالف
۲۶-۲۷	۱۲-۱- هدف پروژه
۲۸	فصل دوم: بخش تجربی
۲۸-۲۹	۱-۲- مقدمه
۳۰	۲-۲- سنتز لیگاند سه دندانه ۲-آمینو بنزیل ایمینو-۱-فنیل بوتان-۱-اون (HBzabza) (۱)
۳۱	۳-۲- سنتز کمپلکس: $[Cu^{II}(Bzabza)(OAc)]$ (۲)
۳۲	۴-۲- سنتز کمپلکس: $[(Cu)_2^{II}(Bzabza)_2(N_3)_2H_2O]$ (۳)
۳۳	۵-۲- سنتز کمپلکس: $[Co^{II}(5-nitrosalicylidenbenzylamine)_2(bzln)_2]$ (۴)
۳۴	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۳۴	۱-۳- سنتز
۳۴	۲-۱-۳- سنتز لیگاند چهاردندانه $[H_2(Bza)_2abza]$
۳۵-۳۶	۳-۱-۳- سنتز کمپلکس های $[Cu^{II}(Bzabza)(CN)]$ و $[Cu^{II}(Bzabza)(SCN)]$
۳۶-۳۷	۴-۱-۳- سنتز کمپلکس $[Cu^{II}(Bza)_2abza(H_2O)_2]$
۳۸	۵-۱-۳- سنتز کمپلکس $[Co^{II}(5-nitrosalicylidenbenzylamine)_2(bzln)]$
۳۸	۲-۳- مقدمه
۳۸-۳۹	۳-۳- آنالیز عنصری
۳۹-۴۰	۴-۳- بررسی طیف ارتعاشی لیگاند و کمپلکس های سنتز شده
۴۱	۱-۴-۳- طیف ارتعاشی لیگاند (HBzabza) (۱) در حالت آزاد و کوئوردینه شده
۴۲	۲-۴-۳- طیف ارتعاشی کمپلکس $[Cu^{II}(Bzabza)(OAc)]$ (۲)
۴۲-۴۳	۳-۴-۳- طیف ارتعاشی کمپلکس $[(Cu)_2^{II}(Bzabza)_2(N_3)_2H_2O]$ (۳)

۴۳-۴۴	۳-۴-۴- طیف ارتعاشی کمپلکس [Co ^{II} (5-nitrosalicylidenebenzylamine) ₂ (bzln)] (۴)
۴۴	۳-۵- بررسی طیف‌های الکترونی
۴۵-۴۶	۳-۵-۱- بررسی طیف الکترونی لیگاند HBzabza (۱)
۴۶-۴۷	۳-۵-۲- بررسی طیف الکترونی کمپلکس [Cu ^{II} (Bzabza)(OAc)] (۲)
۴۸	۳-۵-۳- بررسی طیف الکترونی کمپلکس [(Cu) ₂ ^{II} (Bzabza) ₂ (N ₃) ₂ H ₂ O] (۳)
۴۸-۴۹	۳-۵-۴- طیف الکترونی کمپلکس [Co ^{II} (5-nitrosalicylidenebenzylamine) ₂ (bzln) ₂]
۴۹	۳-۶- بررسی طیف ¹ H-NMR
۴۹-۵۱	۳-۶-۱- طیف ¹ H-NMR لیگاند (HBzabza)
۵۱	۳-۷- ساختار بلوری ترکیبات
۵۱-۵۳	۳-۷-۱- ساختار بلوری لیگاند (HBzabza) (۱)
۵۳-۵۸	۳-۷-۲- ساختار بلوری کمپلکس [Cu ^{II} (Bzabza)(OAc)] (۲)
۵۹-۶۱	۳-۷-۳- ساختار بلوری کمپلکس [(Cu) ₂ ^{II} (Bzabza) ₂ (N ₃) ₂ H ₂ O] (۳)
۶۲-۶۴	۳-۷-۴- ساختار بلوری کمپلکس [Co ^{II} (5-nitrosalicylidenebenzylamine) ₂ (bzln) ₂] (۴)
۶۵	۳-۸- نتیجه گیری
۶۵	۳-۹- آینده‌نگری
۶۶-۹۰	فصل چهارم: اطلاعات تکمیلی
۹۱-۹۷	مراجع

چکیده:

لیگاندهای باز شیف بالغ بر ۱۵۰ سال در فهرست لیگاندهای مشهور شیمی قرار داشته‌اند. بدون شک این شهرت از آسانی سنتز، انعطاف پذیری فوق العاده و توانایی بالای تشکیل کمپلکس توسط آنها ناشی می‌شود. این لیگاندها نه تنها جایگاه ویژه‌ای در شیمی کوئوردیناسیون دارند، بلکه در پیشرفت بیوشیمی معدنی، کاتالیست‌ها، تصویربرداری پزشکی، مواد نوری و تهیه فیلم‌های نازک نقش کلیدی ایفا می‌کنند. در سال‌های گذشته کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای باز شیف توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این ترکیبات نقش مهمی در شیمی کوئوردیناسیون مرتبط با واکنش‌های آنزیمی و کاتالیتیکی، مگنتیسم و معماریهای مولکولی بر عهده دارند.

علاقه به طراحی، سنتز و شناسایی لیگاندهای باز شیف با ساختار نامتقارن از این حقیقت ناشی می‌شود که یونهای فلزی مرکزی در سیستم‌های طبیعی نامتقارن هستند. اخیراً لیگاندهای باز شیف سه دندانه با ساختار نامتقارن و مشتق‌های آنها به منظور سنتز کلاسترهای دارای پل فنوکسو یا آلکوکسو و پلیمرهایی با ساختار مولکولی جالب و خواص مغناطیسی جذاب در زمینه شیمی کوئوردیناسیون به کار گرفته شده‌اند. محدوده پاسخ‌های غیر خطی گسترده‌ی این گروه از لیگاندهای نامتقارن موجب شده که از آنها در زمینه‌ی تکنولوژی اپتوالکترونیک استفاده شود. سنتز لیگاندهای باز شیف با ساختار نامتقارن نسبت به همانندهای متقارن آنها مشکلتر است. در طی تشکیل کمپلکسهای فلزی با لیگاندهای باز شیف نامتقارن، یکی از مشکلات اساسی و رایج، هیدرولیز و نوآرایی این قبیل لیگاندها می‌باشد. بر این اساس در این پایان نامه لیگاند جدید با ساختار نامتقارن [HBzabza] و همچنین کمپلکس‌هایی با کاربردهای الکتروشیمیایی و بیوشیمیایی با فرمول‌های:



مورد بررسی قرار گرفته است. [HBzabza] با ایجاد اثرات فضایی، باعث تشکیل کمپلکس [Cu^{II}(Bzabza)(OAc)] با ساختار مسطح مربعی انحراف یافته شده است. پدیده جالب توجه هیدرولیز باز شیف سه دندانه از محل اتصال ایمین در کمپلکس آزید و تشکیل مجدد باز شیف از انتهای دیگر آمین می‌باشد که این پدیده به حضور آنیون مخالف واکنش نسبت داده می‌شود. تاکنون اثرات یونهای فلزات واسطه به عنوان کاتالیست اسید لوئیس بر روی واکنش‌های آلی بطور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته و نشان داده شده است که اگرچه پیوندهای ایمینی ناپایدار بوده و به سرعت هیدرولیز می‌شوند اما یونهای فلزی این پیوندها را در حضور حلقه‌های ماکروسیکل پایدار می‌کنند. هرچند نقش آنیون مخالف در پایدار یا فعال کردن پیوند ایمینی هنوز بطور سیستماتیک مشخص نشده است، اخیراً نشان داده شده است که تشکیل کمپلکس باز شیف توسط آنیون حاضر در سیستم هدایت می‌شود. همچنین هیدرولیز لیگاند در کمپلکس شماره (۳) نیز رخ داده و منجر به ساختار جالب توجه و نادر پیرامون یون کبالت (II) شده است که علت آن به حضور آمین و قلیایی شدن محیط واکنش توسط آن مربوط می‌شود.

[HBzabza] و کمپلکس‌های فوق با بازده مناسب سنتز و با استفاده از طیف سنجی‌های UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR و تجزیه عنصری شناسایی گردیده‌اند. ساختار لیگاند و کمپلکس‌های (۱)، (۲) و (۳) توسط پراش پرتوی X تعیین شده و ارتباط بین ساختار و خواص طیفی آن بررسی گردیده است.

کلمات کلیدی: ۱- لیگاند باز شیف سه دندانه نامتقارن ۲- معماریهای مولکولی ۳- هیدرولیز باز شیف سه دندانه ۴- خصوصیات طیفی

فصل اول

مقدمه و اصول بنیادی

مقدمه ای بر شیمی کوئوردیناسیون :

نخستین بار در سال ۱۸۹۶، دو دانشمند سوئدی به نام‌های بلامستراند^۱ و یورگنسن^۲ نظریه‌ای درباره ساختار ترکیبات کوئوردیناسیون ارائه دادند که به نظریه زنجیری مشهور شد. این نظریه ظرفیت مشخص و ثابتی برای فلز بیان کرد. اگر چه تاریخ دقیق کشف اولین کمپلکس فلزی مشخص نیست اما شاید بتوان کمپلکس آبی رنگ تشکیل شده از آهن و سیانید یعنی آهن (III) پتاسیم هگزا سیانو فرات (II) که به آبی پروس^۳ معروف می‌باشد را اولین ترکیب کمپلکس ثبت شده در تاریخ در نظر گرفت. این ترکیب در ابتدای قرن هجدهم توسط دیسباخ^۴ تهیه گردید [۱]. شناسایی ماهیت واقعی کمپلکس‌ها توسط آلفرد ورنر^۵ در سال (۱۸۶۶-۱۹۱۹) آغاز شد و به خاطر این کار در سال ۱۹۱۳ موفق به دریافت جایزه نوبل شد. در واقع ورنر در سال ۱۸۹۳ پیش از کشف ساختار الکترونی اتم توسط بوهر، توانست چگونگی تشکیل، ساختار و خواص این ترکیبات را بروشنی تعیین کند [۲]. علاوه بر اهمیت کاربردی و اقتصادی، مطالعه و بررسی ترکیبات کوئوردیناسیون نقش ویژه در درک پیوند شیمیایی، قوانین حاکم بر شیمی معدنی و نیروهای بین مولکولی دارد [۳-۴]. در طول سالیان متمادی کمپلکس‌ها فقط مورد توجه شیمی‌دانان نظری و معدنی بودند، اما امروزه کاربرد مهم این ترکیبات به ویژه در درک فرایندهای زیستی مشخص معدنی گسترش یافته است [۵]. از مهم‌ترین ترکیب‌های کوئوردیناسیون که در طبیعت یافت می‌شوند می‌توان به کلروفیل، هموگلوبین و ویتامین B₁₂ اشاره کرد، که به ترتیب کمپلکسی از منیزیم، آهن و کبالت هستند، و در فرایندهای فتوسنتز، جذب اکسیژن و برای رشد و عملکرد طبیعی سلول‌های بدن نقش کلیدی ایفا می‌نمایند. [۶].

^۱.Blamstrand

^۲.Jorgensen

^۳.Prussian Blue

^۴.Diesbach

^۵.A. Werner

۱-۱- پیوند در ترکیبات کوئوردیناسیون:

نظریه تشکیل پیوند اولین بار توسط لینوس پاولینگ^۱ بطور موفقیت آمیز در مورد ترکیبات کوئوردیناسیون بکار برده شد. از این نظریه معمولاً تحت عنوان نظریه پیوند ظرفیت ترکیبات کوئوردیناسیون (V.B.T)^۲ یاد می‌شود. این نظریه با موضوع هیبرید شدن و شکل هندسی ترکیبات غیرکمپلکس ارتباط نزدیک دارد [۷]. در سال ۱۹۵۰ نظریه پیوند بوسیله نظریه میدان لیگاند (L.F.T)^۳ تکمیل گردید که خود نتیجه‌ای از نظریه میدان بلور (C.F.T)^۴ است. در نظریه میدان بلور برهم‌کنش بین یون فلز و لیگاند کاملاً الکتروستاتیک فرض شده است. اما کامل‌ترین نظریه در زمینه پیوند در ترکیبات کوئوردیناسیون، نظریه اوربیتال مولکولی (MO)^۵ است. این نظریه بر هم‌پوشانی اوربیتال‌های لیگاند و فلز استوار است و می‌توان اثر متقابل لیگاند و فلز را بر اساس آن توصیف کرد. البته محاسبات پیچیده در نظریه اوربیتال مولکولی توسط مدلی با نام مدل هم‌پوشانی زاویه‌ای (AOM)^۶ که خود نتیجه‌ای از نظریه اوربیتال مولکولی است، ساده شده است [۷-۸].

۱-۱-۱- نظریه پیوند ظرفیت (V.B.T):

نظریه پیوند ظرفیت نخستین بار توسط والتر هیتلر^۷ و فریتس لاندن^۸ در سال ۱۹۲۷ میلادی بیان شد. در این نظریه هم‌پوشانی اوربیتال‌های اتمی مناسب به ویژه اوربیتال‌های هیبریدی و قرار گرفتن جفت الکترون‌های پیوندی در بین هسته‌ها مورد توجه واقع شده است و بیشتر در مورد ترکیب‌های عناصر واسطه و سبک مطرح بوده است. برتری مهم این مدل، شناسایی اوربیتال‌های اتمی ویژه روی هر اتم است که هنگام تشکیل پیوند با همدیگر برهم‌کنش می‌کنند [۹]. تعداد و نوع اوربیتال‌های اتم مرکزی شرکت‌کننده در هیبریداسیون به عدد کوئوردیناسیون و آرایش الکترونی و شکل هندسی کمپلکس‌های حاصل بستگی دارد.

مطابق این نظریه در تشکیل یک کمپلکس، فلز یا یون فلزی به عنوان اسید لوئیس و لیگاندها به عنوان باز لوئیس عمل کرده و جفت الکترون ناپیوندی خود را از طریق پیوند کووالانسی کوئوردینانسی (داتیو) در اختیار یون یا فلز مرکزی قرار می‌دهند [۸]. این تئوری بر مبنای جفت شدن اسپین الکترون‌ها و حداکثر هم‌پوشانی اوربیتال‌های اتمی این الکترون‌ها استوار است. به عنوان مثال در یک کمپلکس ۸ وجهی مجموعه‌ای از ۶ اوربیتال s و p و d به صورت

^۱.L. Pauling

^۲.Valence Bond Theory

^۳Ligand Field Theory

^۴.Crystal Field Theory

^۵.Molecular Orbital Theory

^۶.Angular Overlap Method

^۷.V. Hietler

^۸F. London

هیبرید sp^3d^2 یا d^2sp^3 در آمده که متوجه گوشه‌های یک ۸ 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].

غالباً اوربیتال‌های اتمی با یکدیگر هیبرید شده و تعدادی اوربیتال‌های هم‌ارز به وجود می‌آورند. کاهش دانسیته‌ی الکترونی روی فلز به ایجاد پیوند برگشتی و ماهیت یونی نسبی در پیوند فلز-لیگاند نسبت داده می‌شود. با وجود اینکه شکل مولکول‌ها توسط این نظریه به خوبی توجیه می‌شود اما دارای نواقصی مانند عدم توانایی در توجیه رنگ و طیف جذبی کمپلکس‌ها و تفسیر خواص مغناطیسی آنها است [۹].

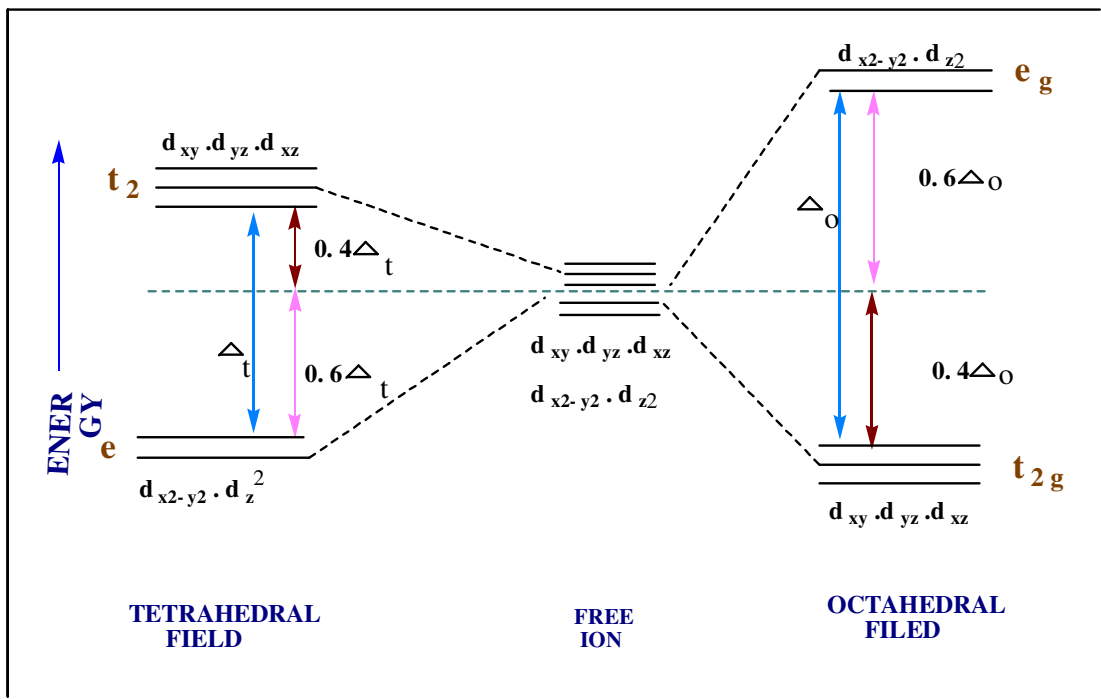
۱-۱-۲- نظریه میدان بلور (C.F.T):

نظریه میدان بلور نخستین بار توسط دو فیزیکدان به نام‌های بته^۱ [۱۹۲۹] و سپس وان ولک^۲ [۱۹۳۲] به منظور بررسی بررسی خواص مغناطیسی، توجیه رنگ و چگونگی تشکیل پیوند بین اتم مرکزی و لیگاند در ترکیبات کوئوردیناسیون مطرح شد. اگرچه ارائه‌ی آن با نظریه‌ی پیوند والانس پاولینگ هم‌زمان بود، اما تا سال ۱۹۵۰ چندان شناخته شده نبود [۱۰]. مطابق این نظریه، لیگاندها که آنیون‌ها یا مولکول‌های قطبی دارای جفت الکترون‌های قابل واگذاری هستند، به منزله بارهای نقطه‌ای منفی و اتم مرکزی (ختی یا بصورت کاتیون) همانند بار نقطه‌ای مثبت در نظر گرفته می‌شود. با نزدیک شدن لیگاند به اتم مرکزی هیچ نوع هم‌پوشانی بین اوربیتال‌های لیگاند و اتم مرکزی صورت نمی‌گیرد، در حالیکه این نزدیک شدن لیگاندها به اتم مرکزی، یک نیروی دافعه الکتروستاتیک در اطراف اتم مرکزی و در مقابل الکترون‌های لایه ظرفیت آن ایجاد می‌کند که به میدان بلور یا میدان لیگاند معروف است [۸ و ۱۱]. در اثر این میدان اوربیتال‌های d شکافته و به دو دسته‌ی t_{2g} و e_g تقسیم می‌شوند [۱۲]. میزان شکافتگی اوربیتال‌های d را می‌توان با انجام محاسبات مکانیک کوانتومی برای تقارن‌های مختلف محاسبه کرد. شکل (۱-۱) فاصله بین اوربیتال‌های e_g و t_{2g} کمپلکس را با پارامتر $10 Dq$ و یا Δ نشان می‌دهند. برای اندازه‌گیری $10 Dq$ نیز می‌توان از طیف الکترونی ترکیب‌های کمپلکس استفاده نمود [۱۳].

اگرچه نظریه میدان بلور در توجیه طیف جذبی و خصوصیات مغناطیسی کمپلکس‌های فلزات واسطه نقش موثری داشته است، اما مهم‌ترین اشکال آن در نظر نگرفتن ماهیت کووالانسی نسبی پیوند و هم‌چنین نادیده گرفتن هم‌پوشانی اوربیتال‌های فلز-لیگاند است [۱۰].

^۱. H. Bette

^۲. H. Van Voleck



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

۱-۱-۳- نظریه میدان لیگاند (L.F.T):

بیان نظریه میدان بلور مبنی بر در نظر گرفتن لیگاندها و اتم مرکزی به صورت بارهای نقطه‌ای به همراه تاثیرات متقابل الکتروستاتیکی و پیوند کاملاً یونی با اتم مرکزی، قابل پذیرش نیست. زیرا توافق مطلوبی بین نتایج تجربی و تئوری وجود ندارد، بنابراین نظریه میدان بلور باید تصحیح شود. در نظریه اصلاح شده‌ی میدان بلور با نام نظریه میدان لیگاند، لیگاندها ضمن نزدیک شدن به اتم مرکزی و ایجاد دافعه الکتروستاتیکی و در نتیجه شکافتگی اوربیتال‌های هم‌تراز d، با برخی از اوربیتال‌های مناسب آن‌هم پوشانی کرده و بین آنها پیوند کووالانسی برقرار می‌شود [۱۴]. میزان شکافتگی اوربیتال‌های d به میزان برهم‌کنش لیگاند و فلز، با در نظر گرفتن پیوند کووالانسی بستگی خواهد داشت [۱۰].

۱-۱-۴- نظریه اوربیتال مولکولی (M.O):

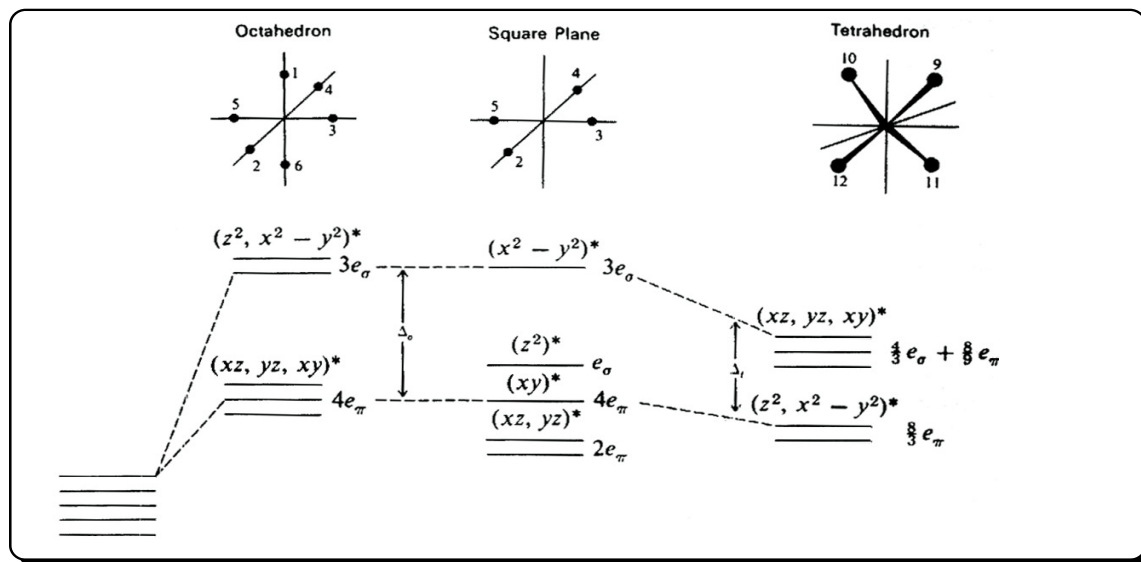
این نظریه نخستین بار توسط هوند^۱ (۱۹۲۸) و مولیکن^۲ (۱۹۳۱) به منظور توجیه پیوند بین اتم‌ها و تشکیل ترکیب‌های شیمیایی بر اساس مدل موجی اتم ارائه شد. بر اساس این نظریه تشکیل پیوند شیمیایی زمانی تحقق پیدا می‌کند که اوربیتال‌های بیرونی روی اتم مرکزی یا اتم‌های مختلف هم‌پوشانی کرده و چگالی الکترونی، بین هسته‌های اتمی متمرکز شود [۱۵]. نظریه اوربیتال مولکولی، چگونگی این هم‌پوشانی و تشکیل پیوند بین اتم مرکزی و لیگاند را به طور واقع بینانه‌ای نشان می‌دهد. زیرا بر اساس آن علاوه بر هم‌پوشانی اوربیتال‌های اتم مرکزی با لیگاندها، ماهیت

^۱. HOND
^۲. Moliken

الکتروستاتیکی میدان بلور و تاثیر آن بر اوربیتال‌های اتم مرکزی به ویژه اوربیتال‌هایی که در تشکیل پیوندهای سیگما شرکت ندارند را می‌توان به خوبی تصور کرد [۱۶]. برای تشکیل اوربیتال‌های مولکولی در یک کمپلکس، ابتدا ترکیب‌های خطی منطبق با تقارن از اوربیتال‌های مناسب لیگاندها تشکیل می‌شوند. پس از هم‌پوشانی بین اوربیتال‌های اتمی فلز و SALC^۱ های هم تقارن با آنها که انرژی نزدیک به هم دارند، اوربیتال‌های مولکولی به وجود می‌آیند [۱۷].

۱-۵-۱- مدل هم‌پوشانی زاویه‌ای (AOM):

این مدل در واقع جنبه کمی نظریه اوربیتال مولکولی را مورد بررسی قرار می‌دهد و قادر است تمام خصوصیات برهم کنش‌های لیگاندها فلز را که برای درک انرژی، ساختار، ویژگی‌های مغناطیسی، رنگ کمپلکس و پیش بینی واکنش‌های گرمایی و فتوشیمیایی لازم است، ارائه دهد [۱۸-۱۹]. این مدل برهم کنش‌های اوربیتال‌های nd لایه ظرفیت فلز و اوربیتال‌های مربوط به اتم‌های دهنده لیگاندها را مورد توجه قرار می‌دهد. هم‌چنین به منظور توجیه شکل‌های هندسی کمپلکس‌های عناصر واسطه، موقعیت نسبی لیگاندها در سری اسپکتروشیمیایی، و پیش بینی واکنش‌های فتوشیمیایی به کار می‌رود [۱۸ و ۱۳]. کمیت‌های $e_\sigma, e_\pi, e_\delta$ که به ترتیب برای نمایش مقادیر انرژی مربوط به برهم کنش‌های δ, π, σ به کار می‌روند در این روش تعریف می‌شوند. نکته مهم در این نظریه نحوه قرارگیری لیگاندها در اطراف فلز مرکزی است. در این روش فاصله لیگاندها تا فلز، تقارن کمپلکس، نوع لیگاندها (تنها دهنده σ ، دهنده σ و دهنده π ، دهنده σ و گیرنده π)، همگی نقش اساسی در تفسیر خصوصیات کمپلکس ایفا می‌کنند [شکل (۱-۲)]. ضرایب عددی پارامترهای AOM برای تقارن‌های مختلف محاسبه شده و در جدول‌های AOM موجود است [۱۳].



شکل (۱-۲). شکافتگی اوربیتال‌های d برای چند تقارن متداول براساس مدل هم‌پوشانی زاویه‌ای [۱۳]

^۱. Symmetry Adopted Linear Combination

۱-۲- طیف‌های الکترونی در ترکیبات معدنی:

بخش عمده تلاش دانشمندان در زمینه کارهای تجربی و نظری به بررسی طیف‌های جذبی الکترونی ترکیبات فلزات واسطه اختصاص دارد. زیرا درک بیشتر و بهتر ماهیت ساختار الکترونی و تشکیل پیوند در این ترکیبات، نقش اساسی دارد [۲۰]. شاید مستقیم‌ترین راه مطالعه سطوح انرژی در یک کمپلکس را طیف‌های الکترونی فراهم می‌کنند. خصوصیات طیفی در یک ترکیب کوئوردیناسیون به تفاوت حالت پایه و برانگیخته آن مربوط می‌شود. گستره وسیع رنگ‌ها در کمپلکس‌های فلزات واسطه، اهمیت بررسی طیف‌های الکترونی را نشان می‌دهد [۴۱۰].

انواع کلی جهش‌های الکترونی را می‌توان به دسته‌های زیر تقسیم کرد:

۱-۲-۱- انتقال‌های الکترونی d-d:

این نوع از انتقال‌های الکترونی، بین ترازهای الکترونی حاصل از شکافتگی اوربیتال‌های هم تراز d اتم فلز واسطه در میدان بلور صورت می‌گیرد که به انتقال‌های d-d موسوم است و منجر به پیدایش طیف‌های جذبی d-d یا طیف‌های میدان لیگاند شده که در ناحیه زیر قرمز نزدیک تا فرابنفش از تابش‌های الکترومغناطیس ظاهر می‌گردند. نوع انتقال الکترونی و جذب ناشی از آن عامل پیدایش رنگ در ترکیبات کمپلکس است. مطابق با نظریه میدان بلور تعداد نوارهای جذبی و انرژی آنها تنها از روی تعداد الکترون‌های d، قدرت و تقارن میدان بلور تعیین می‌شود.

شدت نسبی نوارهای جذبی حاصل از انتقال‌های d-d توسط قواعد انتخاب اسپین و تقارن تعیین می‌شود. بر اساس قاعده انتخاب اسپین، انتقال‌های الکترونی تنها بین ترازهای هم اسپین مجاز است. قطعیت این قاعده در اثر جفت شدن اسپین-اوربیت کاهش می‌یابد و در این گونه موارد انتقال‌های اسپین غیر مجاز با شدت کم در طیف دیده می‌شود.

بر اساس قاعده تقارن، که به قاعده‌ی منع لاپورت نیز موسوم است، انتقال‌های بین اوربیتال‌های d در ترکیبات دارای مرکز تقارن ($g \leftrightarrow g$) مجاز نیست چون اوربیتال‌های d نسبت به مرکز وارونگی متقارن، g هستند. اما انتقال‌های بین d و $p (g \leftrightarrow u)$ مجازند چون اوربیتال‌های p نسبت به مرکز وارونگی نامتقارن هستند. به طور کلی در یک مولکول یا یون با مرکز تقارن، تنها انتقال‌های $g \leftrightarrow u$ مجازند. این شرط به قانون مجاز لاپورت شناخته شده است. قاعده لاپورت بر مفهوم انتقال دو قطبی الکتریکی استوار است. انتقال الکترونی، منجر به گشتاور دو قطبی الکتریکی موقت می‌شود. میزان مجاز بودن چنین انتقالی متناسب با مربع گشتاور دو قطبی انتقال است. گشتاور دو قطبی انتقال، به عنوان معیاری از عکس‌العمل یک انتقال به میدان الکترومغناطیس در نظر گرفته می‌شود. یک عکس‌العمل بزرگ مطابق با یک انتقال شدید و یک عکس‌العمل صفر مطابق با یک انتقال غیر مجاز است. البته پدیده جفت شدن ارتعاشی قطعیت قاعده فوق را کاهش می‌دهد. در جفت شدن ارتعاشی به دلیل حذف موقت مرکز تقارن مولکول، انتقال‌های الکترونی تحت تاثیر قرار می‌گیرند و بنابراین شدت نوارهای جذبی آنها افزایش می‌یابد. در نتیجه انتقال‌هایی که با توجه به قاعده فوق غیرمجاز محسوب می‌شدند، با ضریب جذب مولی پایین در طیف مشاهده می‌شوند. شدت جذب کمپلکس‌های چهار وجهی یک عنصر در حالت اکسایش معین به دلیل نداشتن مرکز تقارن، اغلب از کمپلکس‌های هشت وجهی آن بیشتر است. علاوه بر آن آمیختگی حاصل در ماهیت اوربیتال p (با تقارن u) با ماهیت اوربیتال d (با تقارن g) نیز در شدت یافتن نوارهای جذبی کمپلکس‌های چهار وجهی موثر است [۷۱].

۱-۲-۲- انتقال‌های الکترونی جابجایی بار:

به طور کلی انتقال الکترونی جابجایی بار، به پخش مجدد دانسیته الکترونی مربوط می‌شود. در این حالت، اگر انتقال الکترون از نوع جابجایی بار از لیگاند به فلز باشد، الکترون برانگیخته شده در اوربیتال‌هایی که بیشتر دارای ماهیت فلز است، قرار می‌گیرد. یعنی انتقال از اوربیتال‌های مولکولی روی لیگاندها به اوربیتال‌های مولکولی غیرپیوندی روی اتم مرکزی صورت می‌گیرد که گاهی منجر به کاهش اتم مرکزی می‌شود. انرژی این نوع انتقال‌ها به قدرت کاهندگی لیگاند و اکسندگی فلز مربوطه بستگی دارد. هر چه قدرت کاهندگی لیگاند و اکسندگی فلز بیشتر باشد، انتقال الکترون به سهولت انجام شده و انرژی جابجایی بار کمتر می‌شود. این نوع انتقال در کمپلکس‌هایی از یون‌های کبالت (III)، روتنیم (III) و مس (II) مشاهده شده است. در مقایسه با انتقال‌های میدان لیگاند، انتقال‌های الکترونی جابجایی بار دارای شدت جذب بالاتری هستند. به طور معمول نوارهای جابجایی بار در ناحیه مرئی طیف قرار می‌گیرند و رنگ شدیدی را تولید می‌کنند [۱۲]. پدیده جابجایی بار از فلز به لیگاند، بیشتر در کمپلکس‌هایی که در آنها لیگاند دارای اوربیتال‌های π^* خالی، با انرژی پایین است مانند لیگاندهای آروماتیک، مشاهده می‌شود. لیگاندهایی مانند پیریدین، پی‌پیریدین و فنانترویلین که دارای اوربیتال خالی π^* هستند، قادرند با کاتیون‌هایی نظیر مس (II)، آهن (II) و روتنیم (II) کمپلکس‌های رنگی تشکیل دهند. انتقال الکترون از اوربیتال d فلز به اوربیتال π^* خالی لیگاند توسط فوتون‌های نور مرئی یا ماوراء بنفش امکان پذیر است [۲۱].

۱-۲-۳- انتقال‌های الکترونی درون لیگاند:

این نوع انتقال زمانی انجام می‌گیرد که لیگاند خود به تنهایی دارای یک کروموفور باشد و بنابراین بین اوربیتال‌هایی که بیشتر بر روی لیگاند متمرکزند (از یک اوربیتال در لیگاند به اوربیتال دیگر در همان لیگاند) صورت می‌گیرد. از این رو کمتر تحت تاثیر کوئوردینه شدن لیگاند به فلز مرکزی، قرار می‌گیرند. نوارهای جذبی در این نوع انتقال الکترونی تقریباً با همان شدت نوارهای انتقال بار بوده و در مجاورت آنها قرار می‌گیرند [۲].

۱-۲-۴- انتقال بین والانس (II):

این نوع انتقال الکترونی در کمپلکس‌هایی که شامل دو هسته فلزی با اعداد اکسایش متفاوت هستند، با برانگیختن الکترون از لایه ظرفیت یک اتم فلز به لایه ظرفیت اتم دیگر، صورت می‌گیرد. در این حالت اگر لیگاند پل ساز مناسبی بین دو مرکز فلزی وجود داشته باشد، انتقال بین ظرفیتی مورد نظر دارای شدت کافی خواهد بود [۵].

۱-۳- شیمی و خواص بیولوژیکی مس (II):

مس در حالت آزاد به صورت رگه‌هایی در برخی سنگ‌ها دیده می‌شود اما به صورت ترکیب و بیشتر به رنگ سبز وجود دارد. مس دارای یک الکترون منفرد در لایه خارجی ۴s بعد از لایه پر ۳d می‌باشد، ولی نمی‌توان آن را در گروه یک طبقه بندی کرد. چون به استثنای تشابه استوکیومتری در حالت اکسایش یک، وجه اشتراک کمی با فلزات قلیائی دارد. برخی از ویژگی‌ها که مس را از فلزات قلیائی متمایز می‌کند و این عنصر را در گروه فلزات نجیب قرار می‌دهد شامل بالاتر بودن نخستین پتانسیل یونش، گرمای تصعید و نقطه ذوب آن است. بنابراین ماهیت کووالانسی

ترکیبات مس بیشتر و در نتیجه انرژی‌های شبکه‌ای این ترکیبات بزرگتر است. اما دومین و سومین پتانسیل یونش مس خیلی کمتر از فلزات قلیائی است و به طور نسبی اهمیت وجود خصلت یک فلز واسطه در مس را نشان می‌دهد، که در مشاهده یون‌های پارامغناطیس رنگی و وجود کمپلکس در حالت‌های اکسایش (II) و (III) تجلی پیدا می‌کند. ترکیبات مس (II) کاتالیست‌های خوبی برای واکنش‌های همگن و ناهمگن در حلال‌های آلی و آبی می‌باشند. بسیاری از این واکنش‌ها به‌ویژه در محیط آبی، به تبدیل اکسایش - کاهش مس (II) به مس (I) مربوط است که گاهی اکسیژن نیز در آن دخالت دارد. همچنین ترکیبات مس (II) اهمیت بیولوژیکی بسیار مهمی دارند. وجود مس به مقدار بسیار کم در تولید کلروفیل، پروتئین، کربوهیدرات‌ها و به علاوه در فعال سازی آنزیم‌ها مورد نیاز است. مس در آنزیم‌های متنوعی از جمله مراکز مس سیتوکروم سی اکسیداز^۱ و آنزیم حاوی Cu-Zn به نام سوپراکسید دیسموتاز^۲ وجود دارد و فلز اصلی موجود در رنگدانه حامل اکسیژن هموسیانین^۳ است. ترکیبات مس در شیمی آلی موارد استعمال متعددی برای انجام واکنش‌های اکسایش مانند اکسایش فنول‌ها دارند و همچنین به منظور هالوژن‌دار کردن و واکنش‌های جفت شدن از کمپلکس‌های مس استفاده می‌شود [۲۲]. مس (II) آرایش الکترونی d^9 دارد و چنانچه کمپلکسی با تقارن مکعبی (هشت وجهی یا چهار وجهی) تشکیل دهد، این آرایش الکترونی موجب واپیچش ساختار می‌شود. انحراف تراگونالی در کمپلکس‌های هشت وجهی مس (II) بیشتر به صورت تراگونالی Z_{out} است، یعنی در آن چهار پیوند موجود در صفحه مربعی کوتاه‌تر و دو پیوند واقع در راستای محوری بلندتر می‌شوند. در نهایت این طویل شدن پیوندهای محوری به وضعی می‌رسد که به تشکیل کمپلکس مربعی با عدد کوئوردیناسیون ۴ منتهی می‌شود. بنابراین یون‌های d^9 ، نه مانند یون‌های d^{10} از پایداری ناشی از تقارن اوربیتال‌های پر برخوردارند و نه مانند یون‌های d^8 از پایداری CFSE بهره می‌گیرند و به همین علت به جز برای مس (II) از این آرایش، به علت ناپایداری، ترکیبات زیادی شناخته نشده است. ترکیبات مس (II) با اعداد کوئوردیناسیون کمتر از ۶، در محدوده وسیعی از استرئوشیمی ظاهر می‌شوند. به عنوان مثال کمپلکس‌های چهار کوئوردینه ممکن است به صورت چهار وجهی یا مسطح مربعی باشند و یا آرایشی بین این دو را اختیار کنند [۲۳].

۱-۴- شیمی کبالت (II):

عنصر کبالت از قرن‌ها پیش برای بشر شناخته شده بود اما بررسی و گسترش آن در واقع از دو قرن گذشته آغاز شد. در سال ۱۹۷۸ B. M. Tassaert مشاهده کرد که در اثر افزایش نمک کبالت (II) به محلول آمونیاک در مجاورت هوا ابتدا رنگ محلول قهوه‌ای شده و پس از جوشاندن رنگ آن به قرمز آلبالویی تغییر می‌کند. در سال ۱۸۹۳ فرمول و ساختار این ترکیب‌ها توسط ورنر تعیین گردیده و ساختار هشت وجهی برای آنها پیشنهاد شد. از ترکیب‌های کبالت به منظور بررسی و گسترش نظریه‌های شیمیایی به دو دلیل استفاده می‌شود: ۱- به راحتی ترکیب‌های مختلفی از کبالت را می‌توان تهیه نمود. ۲- ترکیب‌های کبالت (II) در مقابل واکنش‌های استخلافی فعال و ترکیب‌های کبالت (III) بی‌اثرند. مقادیر کم کبالت در بسیاری از موجودات زنده از جمله انسان حیاتی است. کبالت (II) در محیط‌های کوئوردیناسیون

^۱. Cytochrome c Oxidase

^۲. Superoxide Dismutase

^۳. Hemocyanin

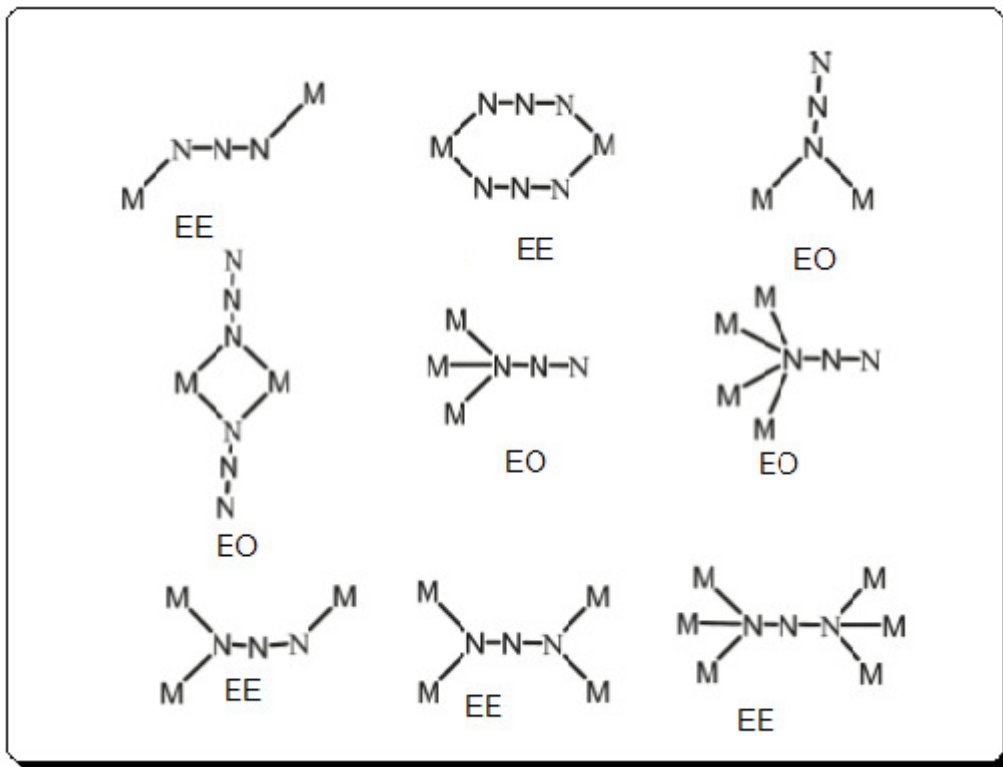
متفاوتی یافت می‌شود و به همین خاطر آرایش الکترونی و در نتیجه خواص مغناطیسی و طیفی یون کبالت (II) بسیار متنوع است. برای یون گازی شکل کبالت با آرایش d^7 ترم حالت پایه 4F و ترم حالت برانگیخته 4P می‌باشد. کمپلکس‌های چهاروجهی و هشت وجهی d^7 پراسپین سه انتقال الکترونی اسپین مجاز دارند. شدت نوارهای موجود در طیف الکترونی به عنوان یک معیار در تشخیص ساختار هشت وجهی از چهار وجهی موثر است [۷].

۱-۵- شیمی آزید:

آزید لیگاند پل سازی است که با فلزات واسطه و غیرواسطه مختلف شبکه‌های متنوع ۱- دو انتهایی^۱ و ۲- یک انتهایی^۲ تشکیل می‌دهد. روش‌های پل شدن آزید بین مراکز فلزی در شکل (۱-۳) نشان داده شده است. آزید انتهایی به عنوان سایت پذیرنده پیوند هیدروژنی برای سنتز ساختارهای سوپرا مولکولی به کار می‌رود. لیگاند آزید کاندیدای کاربردی جالبی برای طراحی کمپلکس‌های چند هسته‌ای فلزات واسطه با خصوصیات مغناطیسی و ساختاری متنوع می‌باشد. کمپلکس‌های مس دارای پل آزید توجه شیمیدانان زیست شناس و زیست معدنی شناس را به منظور بررسی فعالیت مولکولی پروتئین‌های حاوی مس و هم‌چنین توجه شیمی فیزیکدانان را به منظور طراحی مواد مغناطیسی به خود جلب کرده‌اند. مخصوصاً سیستم‌های مس-آزید دوهسته‌ای به خاطر گستره‌ی وسیع خصوصیات مغناطیسی و ساختاری مورد توجه هستند و به عنوان مدل‌های ساختاری برای آنزیم‌های حاوی مس مانند هموسیانین که در اتصال برگشت پذیر و فعالیت دای اکسیژن نقش دارند، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. بررسی‌های نظری و تجربی گسترده‌ای بر روی ارتباط‌های مگنتو ساختاری دیم‌های مس (II) متمرکز شده است. رفتار مغناطیسی متنوع مربوط به این سری از کمپلکس‌ها به شیوه کئوردینه شدن متنوع لیگان‌های دارای پل آزید وابسته است [۲۴]. در بررسی‌های انجام شده سیستم‌های مس (II) بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند، چرا که پل‌های آزید به دلیل انحراف یان-تلا روی مرکز فلزی، می‌توانند متقارن یا نامتقارن باشند. تبادل مغناطیسی از طریق پل آزید صورت می‌گیرد و خصوصیات فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس سیستم به روش پل زدن آزید وابسته است. کمپلکس متقارن یون فلزی مس (II) که آزید به روش EE پل شده، خاصیت آنتی فرومغناطیس نشان می‌دهد و کمپلکس متقارن یون فلزی مس (II) که در آن آزید به روش EO پل شده با زاویه پل کوچک، خاصیت فرومغناطیس دارد و با زاویه پل بزرگتر از ۱۰۸ درجه آنتی فرومغناطیس است [۲۵]. تعدادی از کمپلکس‌های آزید نیکل (II) برای بررسی واکنش‌های آنزیمی و بیولوژیکی، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۶].

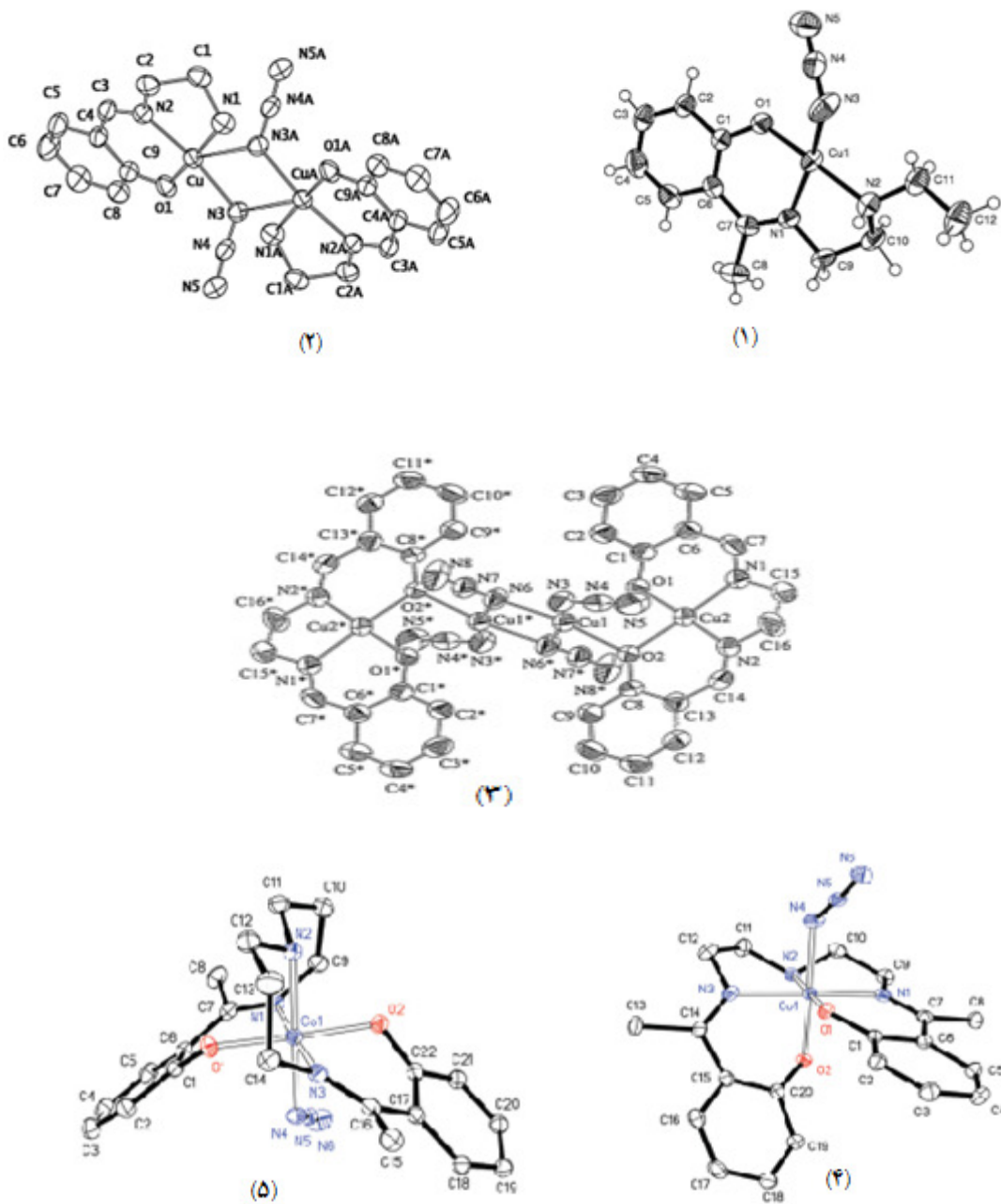
^۱. End to End

^۲. End On

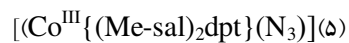
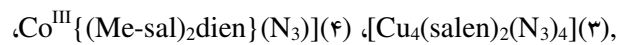
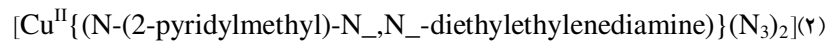
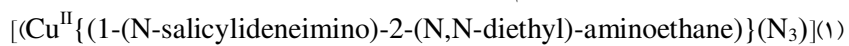


شکل (۳-۱). روش‌های پل زدن لیگاند آزید برای یون فلزی مس (II)

ساختار تعدادی از کمپلکس‌های شامل آزید که تاکنون سنتز شده‌اند در شکل (۴-۱) ادامه آمده است. در ساختار شماره (۱) [۲۷]، (۴) و (۵) [۲۸] آزید بصورت یک انتهایی آزاد و تک دندانه، در کمپلکس (۲) آزید بصورت پل یک انتهایی انتها آزاد EO، و در کمپلکس شماره (۳) بصورت کلاستر خطی به فلز مرکزی کوئوردینه شده است [۲۷].

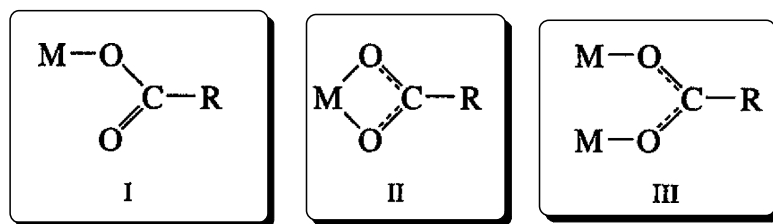


شکل (۱-۴). دیگرام ORTEP برخی از کمپلکس‌های آزید:



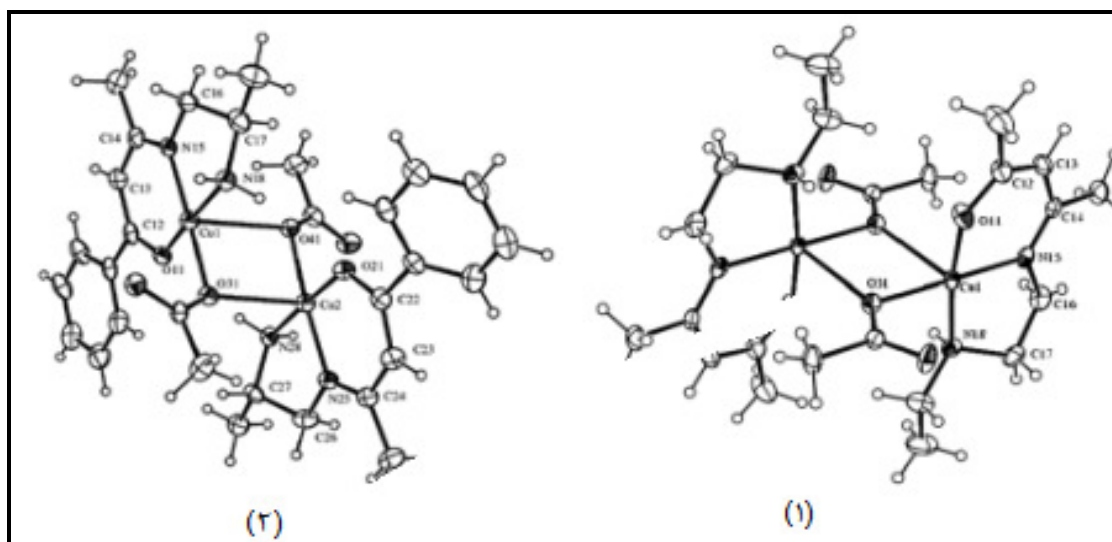
۱-۶- شیمی کربوکسیلات:

یون کربوکسیلات می‌تواند به یکی از سه روش زیر به مرکز فلزی کوئوردینه شود:



روش‌های اتصال یون کربوکسیلات به مرکز فلزی

گروه کربوکسیلات یکی از گسترده‌ترین لیگاندهای پل ساز مورد استفاده برای طراحی کمپلکس‌های فلزی چند هسته‌ای با خواص مغناطیسی جالب توجه است. معمولاً، هریک از دو اتم اکسیژن گروه کربوکسیلات به یک اتم فلزی مختلف برای تشکیل پل به فرم M-O-C-O-M با یکی از شیوه‌های سین-سین، سین-آنتی و آنتی-آنتی پیوند می‌دهند. ایجاد پل‌های M-O-M از طریق یک اتم اکسیژن لیگاند کربوکسیلات به نسبت نادر است. تعدادی از کمپلکس‌های مس (II) نامتقارن با پل اکسیژن استات تک اتمی تاکنون سنتز شده‌اند. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی در دماهای مختلف برای این کمپلکس‌ها نشان داده که آنها می‌توانند فرومغناطیس یا آنتی فرومغناطیس باشند. با کولیگاند استات تاکنون دو کمپلکس از نظر ساختاری شناسایی شده‌اند و هر دو آنها دیمرها با پل اکسیژن استات تک اتمی هستند. با اندازه‌گیری مغناطیس پذیری یکی از این ترکیب‌ها، جفت شدن آنتی فرومغناطیس بسیار ضعیفی برای آن گزارش شده است [۲۹]. به تازگی فعالیت آنتی باکتریایی در مقابل باکتری استفیلوکوکوس و باکتری اشرشیاکلی برای کمپلکسی از مس که دارای لیگاند تک آنیونی و یک گروه استات در کره کوئوردیناسیون خود می‌باشد، شناسایی شده است [۳۰]. ساختار دو کمپلکس دارای گروه کربوکسیلات به صورت پل، در شکل (۱-۵) آمده است [۲۹].



شکل (۱-۵). دیاگرام ORTEP دو کمپلکس دارای گروه کربوکسیلات:

