

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه سوادکوه

دانشکده‌ی شیمی

پایان‌نامه دوره‌ی کارشناسی ارشد در رشته‌ی شیمی معدنی

موضوع:

تهیه‌ی کمپلکس‌های بیس‌کی‌لیت نامتقارن مس (II)

و بررسی سولواتو کرومیسم آن‌ها

استاد راهنما:

دکتر حمید گلچویان

استاد مشاور:

دکتر عباس اسلامی

نام دانشجو:

احسان رضایی

خرداد ماه ۸۸

سپاسگزاری

تقدیم به

## چکیده

در این پایان نامه، سه کمپلکس لیگند مرکب مس (II) با فرمول عمومی  $[\text{Cu}(\text{dike})(\text{diam})](\text{ClO}_4)$  تهیه شدند که در آن  $\text{dike}$ ، لیگند استیل استونات با استخلاف در موقعیت گاما و  $\text{diam}$ ، لیگند  $\text{-N,N'}$ -دی و تری استخلافی اتیلن دی آمین می باشند.

شناسایی ساختار محصولات بر اساس طیف سنجی زیر قرمز، تجزیه ی عنصری و داده های هدایت مولی ترکیبات صورت گرفته است. داده های طیف سنجی زیر قرمز نشان دهنده ی کنوردینه شدن لیگند  $\text{dike}$  و پرکلرات به فلز مرکزی مس (II) می باشد. در محلول، آنیون های  $\text{ClO}_4^-$  بوسیله ی مولکول های حلال خارج و منجر به مشاهده ی پدیده ی سولواتو کرومیسم در این کمپلکس ها می گردد. سولواتو کرومیسم، تغییر رنگ یک ترکیب در حلال های مختلف بوده و ناشی از تغییر قطبیت حلال های گوناگون و تأثیر آن بر سطوح انرژی حالات پایه و برانگیخته ی مولکول کروموفور است. بررسی میان دو کمپلکس ۷ و ۸ و کمپلکس دیگری که توسط حمید اسدی تهیه شد، صورت گرفته است. مقادیر  $\lambda_{\text{max}}$  کمپلکس ها در هر حلال انتخابی به ترتیب کمپلکس های  $\text{III} < \text{II} < \text{I}$  به سمت قرمز جابه جا می گردد. این نشان می دهد که حضور گروه الکترون کشنده در موقعیت گامای لیگند استیل استونات، یون مس (II) را از لحاظ الکترونی فیر کرده و به همین علت نزدیک شدن مولکول های حلال به فلز مرکزی راحت تر صورت می گیرد. بررسی خطی بودن تغییرات بیشینه ی جذب گونه ها با عدد دهندگی حلال ها، رابطه ی خوبی را نشان داد و رفتار سولواتو کرومیک کمپلکس ها را تایید کرد.

ترمو کرومیسم کمپلکس ۶ در برخی از حلال ها مورد بررسی قرار گرفت. تغییر برگشت پذیر در خصوصیات طیفی ترکیبات تحت تأثیر تغییرات دما را ترمو کرومیسم گویند. بروز خصوصیت برگشت پذیر ترمو کرومیک در این کمپلکس به نظر می رسد در نتیجه ی جابه جا شدن تعدادی از مولکول های حلال با لیگند دی آمین و برعکس باشد.

## واژه های کلیدی

کمپلکس لیگند مرکب، سولواتو کرومیسم، ترمو کرومیسم، دی آمین، دی کتون.

## فهرست مطالب

<u>شماره‌ی صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱	۱) مقدمه
۹	۱-۱) کروموتروپیسیم
۱۰	۲-۱) نقش حلال در شیمی
۱۴	۲) تئوری
۱۴	۱-۲) سولواتو کرومیسیم و ترکیبات سولواتو کرومیک
۱۶	۱-۱-۲) سولواتو کرومیسیم کمپلکس‌های لیگند مرکب
۱۹	۲-۱-۲) سولواتو کرومیسیم کمپلکس‌های لیگند مرکب مس (II)
۲۲	۳-۱-۲) رفتار وابسته به حلال کمپلکس‌های هالید $[Cu(acac)(tme)]^+$
۲۳	۴-۱-۲) کاربرد سولواتو کرومیسیم
۲۳	۱-۴-۱-۲) تخمین DN حلال‌ها
۲۴	۲-۴-۱-۲) تخمین AN حلال‌ها
۲۵	۲-۲) ترمو کرومیسیم و ترکیبات ترمو کرومیک
۲۵	۱-۲-۲) ترمو کرومیسیم کمپلکس‌های دی‌آمین حلقوی
۳۰	۳-۲) اهداف تحقیق
۳۱	۳) تجربی
۳۱	۱-۱-۳) دستگاه‌ها
۳۱	۱-۱-۱-۳) دستگاه IR
۳۲	۲-۱-۱-۳) دستگاه Mass
۳۲	۳-۱-۱-۳) دستگاه $^1H-NMR$
۳۲	۴-۱-۱-۳) دستگاه هدایت سنج
۳۳	۵-۱-۱-۳) دستگاه تجزیه عنصری
۳۳	۶-۱-۱-۳) دستگاه UV-Vis
۳۳	۲-۱-۳) مواد شیمیایی
۳۶	۲-۳) تهیه‌ی ترکیبات
۳۶	۱-۲-۳) روش تهیه‌ی لیگندها
۳۶	۱-۱-۲-۳) روش تهیه‌ی لیگند ۱
۳۶	۲-۱-۲-۳) روش تهیه‌ی لیگند ۲
۳۷	۳-۱-۲-۳) روش تهیه‌ی لیگند ۳
۳۸	۴-۱-۲-۳) روش تهیه‌ی لیگند ۴
۳۸	۵-۱-۲-۳) روش تهیه‌ی لیگند ۵
۳۹	۶-۱-۲-۳) روش تهیه‌ی لیگند ۶
۴۰	۲-۲-۳) روش تهیه‌ی کمپلکس‌های متقارن

۴۰	..... ۱-۲-۲-۳) روش تهیهی کمپلکس ۱
۴۰	..... ۲-۲-۲-۳) روش تهیهی کمپلکس ۲
۴۱	..... ۳-۲-۲-۳) روش تهیهی کمپلکس ۳
۴۱	..... ۴-۲-۲-۳) روش تهیهی کمپلکس ۴
۴۱	..... ۵-۲-۲-۳) روش تهیهی کمپلکس ۵
۴۲	..... ۳-۲-۳) روش تهیهی کمپلکس‌های لیگند مرکب
۴۲	..... ۱-۳-۲-۳) روش تهیهی کمپلکس ۶
۴۳	..... ۲-۳-۲-۳) روش تهیهی کمپلکس ۷
۴۳	..... ۳-۳-۲-۳) روش تهیهی کمپلکس ۸
۴۴	..... ۳-۳) روش کلی جهت بررسی سولواتو کرومیسم کمپلکس‌ها
۴۵	..... ۴) بحث و نتیجه‌گیری
۴۵	..... ۱-۴) سنتز و شناسایی ترکیبات
۵۶	..... ۱-۱-۴) تلاش برای تهیهی کمپلکس لیگند مرکب با لیگندهای بتاکتوآمین و دی‌آمین
۵۸	..... ۲-۱-۴) تلاش برای تهیهی کمپلکس لیگند مرکب با لیگندهای دی‌استامید و دی‌آمین
۶۰	..... ۲-۴) بررسی سولواتو کرومیسم کمپلکس‌های مس (II)
۶۳	..... ۱-۲-۴) بررسی رابطه‌ی بین بیشینه‌ی جذبی کمپلکس‌ها با عدد دهندگی (DN) حلال‌ها
۶۶	..... ۲-۲-۴) مقایسه‌ی سولواتو کرومیسم مشاهده شده در کمپلکس‌های ۷ و ۸ و نیز کمپلکس ۹
۶۸	..... ۳-۴) بررسی اثر ترمو کرومیسم کمپلکس‌های ۶ و ۷
۷۴	..... ۴-۴) پیشنهاداتی برای کارهای آتی
۷۵	..... ضمیمه ۱ ( طیف IR ترکیبات)
۹۶	..... ضمیمه ۲ ( طیف <sup>1</sup> H NMR ترکیبات)
۹۹	..... ضمیمه ۳ ( طیف Mass ترکیبات)
۱۰۲	..... ضمیمه ۴ (معرفی مقیاسهای حلال)
۱۰۴	..... مراجع

## فهرست شکل‌ها

<u>شماره‌ی صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۲	شکل (۱-۱) شکافتگی اوربیتال‌های d را در کمپلکس $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ .....
۳	شکل (۲-۱) انتقال d-d کمپلکس $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ .....
۴	شکل (۳-۱) نحوه‌ی شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان‌های لیگند متفاوت.....
۷	شکل (۴-۱) ساختار دو کمپلکس $[Cu(dmpen)_2]^+$ و $[Fe(dmpen)_3]^{2+}$ .....
۷	شکل (۵-۱) ساختار بلورین $M^I Fe^{II} Fe^{III} (CN)_6$ .....
۸	شکل (۶-۱) ساختار نمک قرمز و الفارم.....
۹	شکل (۷-۱) ساختار فتالوسیانین.....
۱۵	شکل (۱-۲) نمایش دیاگرامی جابه‌جایی سولواتو کرومیک.....
۱۷	شکل (۲-۲) طیف جذبی کمپلکس $[Ni(acac)(tmen)]BPh_4$ .....
۱۸	شکل (۳-۲) تغییرات در شکافتگی اوربیتال‌های d در نیکل (II).....
۱۹	شکل (۴-۲) تغییرات در اوربیتال‌های مولکولی کمپلکس آهن (II) در اثر دخالت مولکول‌های حلال.....
۲۱	شکل (۵-۲) تغییرات در اوربیتال‌های مولکولی کمپلکس مس (II) در اثر دخالت مولکول‌های حلال.....
۲۳	شکل (۶-۲) مقایسه‌ی مقادیر $v_{max}$ کمپلکس‌های $[M(acac)(tmen)]X$ .....
۲۶	شکل (۷-۲) لیگند 1,4-diazacycloheptanediacetate و مشتقات آن.....
۲۷	شکل (۸-۲) طیف Uv-Vis کمپلکس $[Ni(dachda)(H_2O)_2]$ را در دماهای مختلف.....
۲۸	شکل (۹-۲) لیگند پییرازین و نحوه‌ی اتصال آن با فرم قایق به فلز Ni.....
۵۳	شکل (۱-۴) مقایسه‌ی طیف IR مربوط به کمپلکس ۶.....
۵۴	شکل (۲-۴) مقایسه‌ی طیف IR مربوط به کمپلکس ۷.....
۵۵	شکل (۳-۴) مقایسه‌ی طیف IR مربوط به کمپلکس ۸.....
۶۲	شکل (۴-۴) طیف جذبی کمپلکس ۶ در حلال‌های مختلف.....
۶۲	شکل (۵-۴) طیف جذبی کمپلکس ۷ در حلال‌های مختلف.....
۶۳	شکل (۶-۴) طیف جذبی کمپلکس ۸ در حلال‌های مختلف.....
۶۴	شکل (۷-۴) رابطه‌ی خطی بین $\lambda_{max}$ کمپلکس ۶ و DN حلال‌های مورد استفاده.....
۶۴	شکل (۸-۴) رابطه‌ی خطی بین $\lambda_{max}$ کمپلکس ۷ و DN حلال‌های مورد استفاده.....
۶۵	شکل (۹-۴) رابطه‌ی خطی بین $\lambda_{max}$ کمپلکس ۸ و DN حلال‌های مورد استفاده.....
۶۷	شکل (۱۰-۴) نمایش دیاگرامی مقادیر $\lambda_{max}$ کمپلکس‌های I، II و III در حلال‌های مختلف.....
۶۹	شکل (۱۱-۴) اثر گرما بر طیف جذبی کمپلکس ۶ در حلال نیترومتان.....
۷۰	شکل (۱۲-۴) اثر گرما بر طیف جذبی کمپلکس ۶ در حلال پیریدین.....
۷۱	شکل (۱۳-۴) کمپلکس شماره‌ی ۶ در برخی از حلال‌ها.....
۷۱	شکل (۱۵-۴) کمپلکس شماره‌ی ۷ در برخی از حلال‌ها.....
۷۲	شکل (۱۶-۴) کمپلکس شماره‌ی ۸ در برخی از حلال‌ها.....



## فهرست جدول‌ها

<u>عنوان</u>	<u>شماره‌ی صفحه</u>
جدول ۱-۱) میزان جابه‌جایی اوربیتال‌های d از مرکز انرژی در برخی از ساختارها .....	۴
جدول ۱-۳) مواد شیمیایی استفاده شده و نام شرکت سازنده آنها .....	۳۴ و ۳۵
جدول ۱-۴) مقادیر $\lambda_{\max}$ و $\epsilon_{\max}$ سه کمپلکس لیگند مرکب در حلال‌های مختلف .....	۶۱

## فهرست شماها

شماره‌ی صفحه	عنوان
۵	شمای ۱-۱) فرایند تغییرات در طیف انتقال بار کمپلکس آهن
۱۶	شمای ۱-۲) فرایند بروز رفتار کروموتروپسم در کمپلکس‌های لیگند مرکب مس (II) و نیکل (II)
۲۶	شمای ۲-۲) نحوه‌ی اثر گرما بر رنگ کمپلکس $[Ni(dachda)(H_2O)_2]$
۲۷	شمای ۳-۲) فرایند بروز پدیده‌ی ترموکرومیسم در کمپلکس‌های پنج کئوردینه‌ی Ni(II)
۲۸	شمای ۴-۲) ترموکرومیسم محلول اتانولی کمپلکس $[Ni(diam)_2]^{2+}$
۲۸	شمای ۵-۲) اثر نمک غیر فعال بر ترموکرومیسم کمپلکس $[Ni(diam)_2(H_2O)_2]^{2+}$
۲۸	شمای ۶-۲) تعادل ترموکرومیک بین کمپلکس با ساختار مسطح مربعی $[Ni(bapp)]^{2+}$ و گونه‌ی پنج کئوردینه‌ی شامل هالید آن
۲۹	شمای ۱-۴) معادله‌ی واکنش تهیه‌ی لیگند ۱
۴۶	شمای ۲-۴) معادله کلی واکنش تشکیل ایمن ۲
۴۷	شمای ۳-۴) معادله‌ی کلی احیای ایمن‌ها
۴۸	شمای ۴-۴) معادله‌ی کلی واکنش تهیه‌ی لیگند ۶
۴۹	شمای ۵-۴) معادله‌ی واکنش تهیه‌ی کمپلکس ۱
۴۹	شمای ۶-۴) معادله‌ی واکنش تهیه‌ی کمپلکس ۲
۵۱	شمای ۷-۴) معادله‌ی کلی واکنش تهیه‌ی کمپلکس‌های لیگند مرکب ۶، ۷
۵۷	شمای ۸-۴) واکنش‌های صورت گرفته برای تهیه‌ی کمپلکس لیگند مرکب با لیگندهای دی‌استامید و دی‌آمین
۵۷	شمای ۹-۴) واکنش صورت گرفته برای تهیه‌ی کمپلکس لیگند مرکب با لیگندهای دی‌استامید و دی‌آمین
۵۸	شمای ۱۰-۴) واکنش صورت گرفته برای تهیه‌ی کمپلکس لیگند مرکب با لیگندهای دی‌استامید و دی‌آمین
۵۹	شمای ۱۱-۴) واکنش صورت گرفته برای تهیه‌ی کمپلکس لیگند مرکب با لیگندهای دی‌استامید و دی‌آمین
۵۹	شمای ۱۲-۴) واکنش صورت گرفته برای تهیه‌ی کمپلکس لیگند مرکب با لیگندهای دی‌استامید و دی‌آمین
۶۰	شمای ۱۳-۴) فرایند ایجاد پیوند بین یون مس (II) و مولکول استونیتریل
۶۶	شمای ۱۴-۴) مکانیزم پیشنهادی برای نحوه‌ی بروز ترموکرومیسم در کمپلکس ۶

لیست علائم و اختصارات

اصطلاحات تخصصی:

AN	Acceptor Number of Solvent
CT	Charge Transfer
DN	Donor Number of Solvent
ESR	Electron Spin Resonance
IR	Infrared
IT	Inter valence Transition
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
O <sub>h</sub>	Octahedral
Ph	Phenyl Ring
T <sub>d</sub>	Tetragonal
UV	Ultra-Violet
Vis	Visible

اصطلاحات مربوط به لیگاندها:

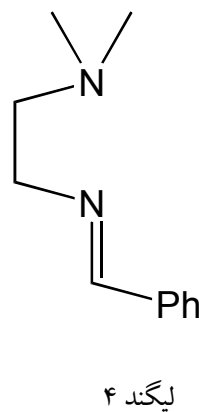
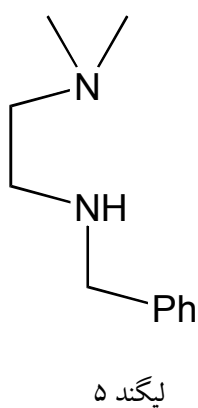
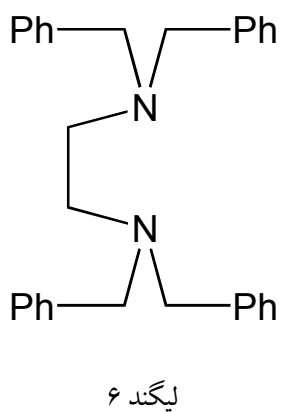
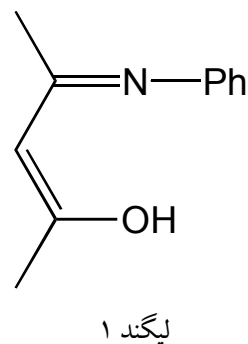
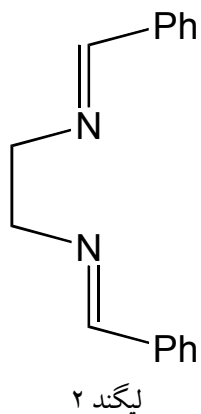
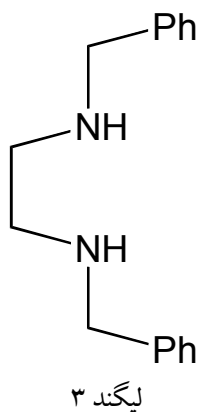
acac	Acetylacetonate
bapp	1,4-bis (3-aminopropyl)-pipyrazine
bipy	Bipyridine
CN	Cyanide
CO	Carbonyl
dachda	1,4-diazacycloheptanediacetate
dmphen	Dimethylphenantroline
diam	<i>N,N</i> or <i>N,N'</i> -Polyalkylethylenediamine
dike	$\beta$ -Diketonate
en	Ethylenediamine
phen	1,10-phenanthroline
py	Pyridine
tmen	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylenediamine

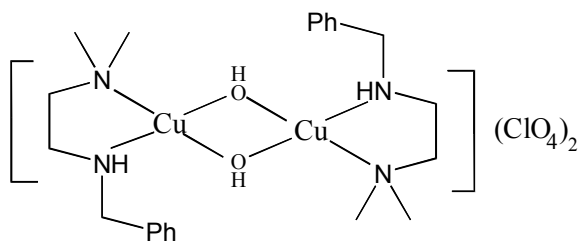
اصطلاحات مربوط به حلالها:

ACN	Acetonitrile
DMSO	Dimethylsulfoxide
DCM	Dichloromethane
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamide
Py	Pyridine
THF	Tetrahydrofuran
HMPA	Hexamethylephosphorustriamide

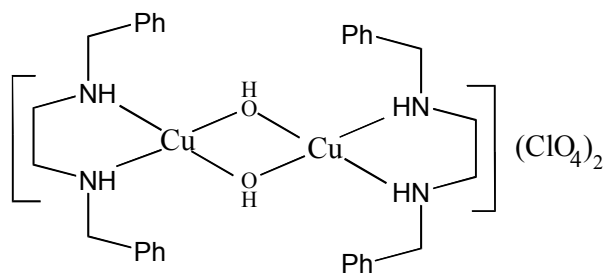
### معرفی ترکیبات

لیگند و کمپلکس‌هایی که در این پروژه معرفی می‌شوند دارای ساختار زیر بوده و به ترتیبی که مشاهده می‌شود شماره گذاری می‌گردند.

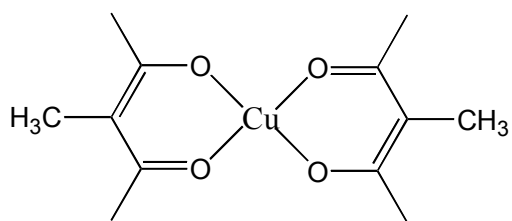




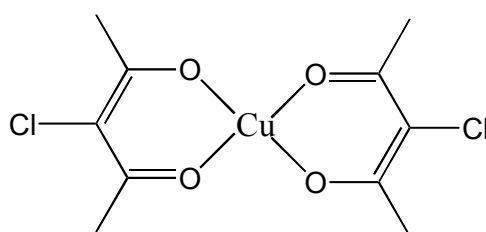
کمپلکس ۲



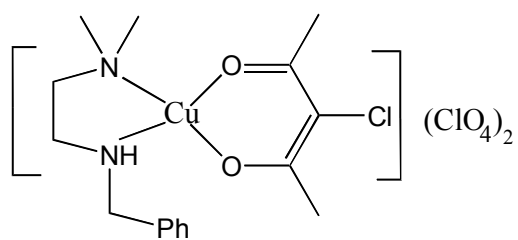
کمپلکس ۱



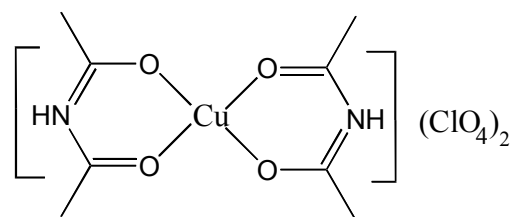
کمپلکس ۴



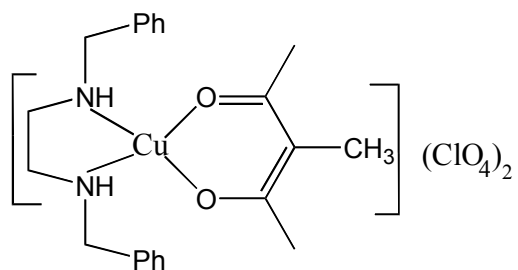
کمپلکس ۳



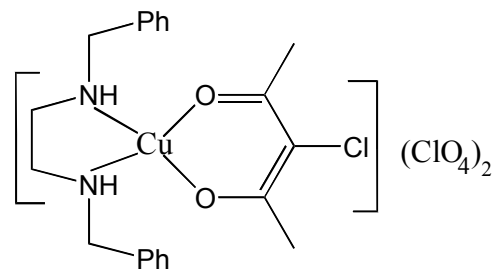
کمپلکس ۶



کمپلکس ۵



کمپلکس ۸



کمپلکس ۷

## ۱) مقدمه

یکی از زیباترین و هیجان انگیزترین مفاهیم شیمی و به خصوص شیمی کئوردیناسیون به ترکیباتی با گستره‌ی وسیع رنگ‌ها مربوط می‌شود. مطالعه بر روی رنگ ترکیبات معدنی همواره از سوی محققان مورد توجه قرار گرفته است.

ماده با جذب طول موج خاصی از نور مرئی و بازتاب طول موج‌های دیگر نور، رنگ مکمل نور جذب شده را به خود می‌گیرد. نور مرئی می‌تواند موجب انتقال الکترون از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته در مواد گردد. منشأ رنگ در ترکیبات معدنی و به خصوص در کمپلکس‌های فلزات واسطه، به چهار دسته تقسیم می‌شود که به اختصار در ادامه توضیح داده خواهد شد:

۱- انتقالات الکترونی d-d (d-d band)

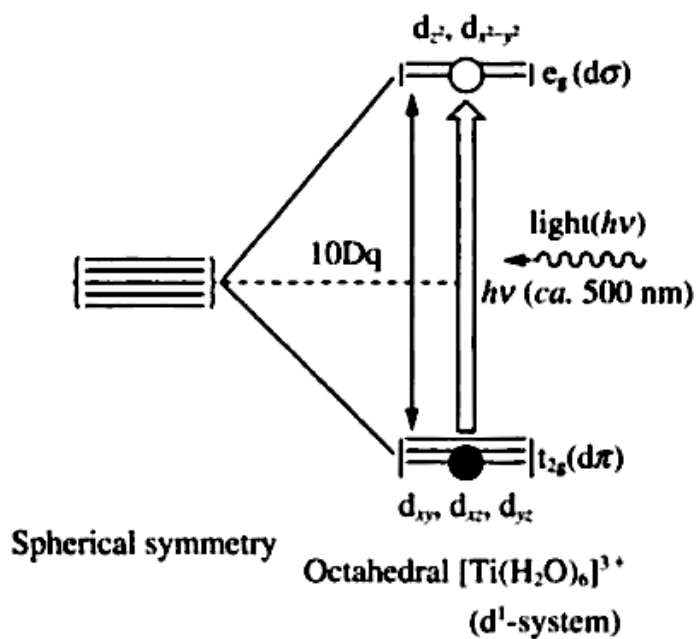
۲- انتقال بار (CT band)

۳- انتقال بین ظرفیتی (IT band)

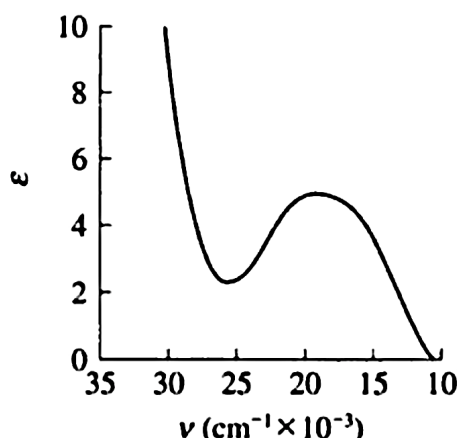
۴- انتقالات الکترونی درون لیگند ( $\pi-\pi^*$  band)

در کمپلکس‌های فلزات واسطه با فرمول کلی  $ML_n$ ، زمانی که یون فلزی دارای تعدادی الکترون در اوربیتال d خود باشد (با آرایش  $d^n$  که  $1 < n < 10$  می‌باشد) انتقال d-d می‌تواند مشاهده گردد. موقعیت پیام جذبی در انتقال d-d در مورد کمپلکس فلزات با یون فلزی واسطه ردیف اول (که حالت‌های اکسایش II و III را دارا هستند) بسته به ساختار کئوردیناسیون خود در ناحیه‌ی مرئی واقع می‌شوند. شکل ۱-۱ شکافتگی اوربیتال‌های d را در کمپلکس هشت وجهی هگزا آکواتیتانیوم (III)  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  و شکل ۲-۱ انتقال d-d مربوط به این کمپلکس را نشان می‌دهد [۱] (رنگ بنفش - ارغوانی،  $20100\text{ cm}^{-1}$ ).

برای فلزات واسطه‌ی ردیف دوم و سوم تنوع رنگ‌ها در کمپلکس‌ها مانند فلزات ردیف اول مشاهده نمی‌شود، به این خاطر که میزان شکافتگی اوربیتال‌های d (برای مثال  $\Delta_o$  یا  $10Dq$  در ساختار  $O_h$ ) در این کمپلکس‌ها بیشتر از کمپلکس‌های فلزات واسطه‌ی ردیف اول می‌باشد و معمولاً این کمپلکس‌ها دارای آرایش الکترونی Low Spin می‌باشند در نتیجه مکان پیام جذبی به سمت ماوراء بنفش نزدیک یا ماوراء بنفش جابه‌جا می‌گردد.



شکل ۱-۱: شکافتگی اوربیتال‌های d را در کمپلکس  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$



شکل ۱-۲: انتقال d-d کمپلکس  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

برای مثال مقدار  $\Delta_0$  (میزان شکافتگی d-d در ساختار هشت وجهی) در آرایش  $3d^6$  در کمپلکس  $[Co(en)_3]^{3+}$ ، آرایش  $4d^6$  در کمپلکس  $[Rh(en)_3]^{3+}$  و آرایش  $5d^6$  در کمپلکس  $[Ir(en)_3]^{3+}$  به ترتیب ۲۳/۲، ۳۴/۶ و  $41/4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  می باشد [۲]. هر سه کمپلکس دارای آرایش الکترونی Low Spin هستند. انتقال d-d کمپلکس های دوم و سوم موجب جذب در ناحیه ی ماوراء بنفش نزدیک و یا ماوراء بنفش می گردد. بنابراین تنوع رنگ با چنین وسعتی و زیبایی ناشی از آن، تنها در کمپلکس های فلزات واسطه ی ردیف اول مشاهده می شود. سری اسپکتروشمیایی زیر قدرت ذاتی لیگندها را برای شکافتن اوربیتال های d نشان می دهد که برای پیش بینی و توجیه رنگ کمپلکس ها در یک فلز مشخص با عدد اکسایش ثابت می تواند مهم باشد.

$CO-CN^- > P(Ph)_3 > Phen-bipy > NO_2^- > en > NH_3-Py > H_2O > NCS^- > OX^- > OH^- > CO_3^{2-} >$

$CH_3COO^- > urea > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

الگوی شکافتگی اوربیتال های d در ساختار ترکیبات کنوردیناسیون با تقارن متفاوت، مختلف می باشد.

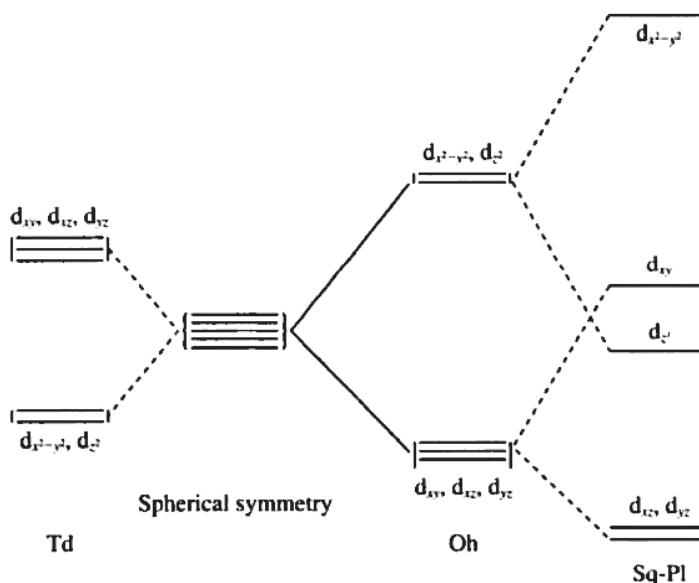
برای نمونه در شکل ۱-۳ شکافتگی اوربیتال های d در گروه های تقارنی  $T_d$ ،  $O_h$  و سطح مربعی آمده است و در

جدول ۱-۱ میزان جابه جایی اوربیتال های d از مرکز انرژی در تعدادی از گروه های تقارنی آورده شده است [۳].

تعداد الکترون های واقع در اوربیتال ها نیز بر موقعیت و تعداد انتقالات d-d تأثیر می گذارند. البته در بعضی مواقع



حتی آرایش‌های الکترونی  $d^1$  و  $d^9$  نیز می‌توانند یک رنگ داشته باشند. کمپلکس  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  با آرایش  $d^1$  و کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  با آرایش  $d^9$  هر دو به رنگ آبی می‌باشند.



شکل ۱-۳: نحوه ی شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان‌های لیگند متفاوت

C. N. structure	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
2 linear <sup>b</sup>	10.28	-6.28	-6.28	1.14	1.14
3 trigonal <sup>c</sup>	-3.21	5.46	5.46	-3.86	-3.86
4 tetrahedral	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
4 square planar <sup>c</sup>	-4.28	12.28	2.28	-5.14	-5.14
5 trigonal bipyramid <sup>d</sup>	7.07	-0.82	-0.82	-2.72	-2.72
5 square pyramid <sup>d</sup>	0.86	9.14	-0.86	-4.57	-4.57
6 octahedral	6.00	6.00	-4.00	-4.00	-4.00
6 trigonal prism <sup>d</sup>	0.96	5.84	-5.84	5.36	5.36
7 pentagonal bipyramid	4.93	2.82	2.82	-5.28	-5.28
8 cubic	-5.34	-5.34	3.56	3.56	3.56
12 dodecahedron	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

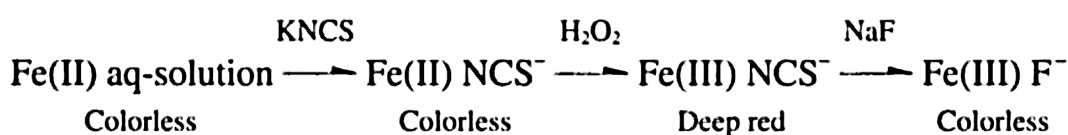
جدول ۱-۱: میزان جابه‌جایی اوربیتال‌های d از مرکز انرژی در برخی از ساختارها

طیف انتقال بار در ناحیه‌ی مرئی یا فرابنفش نزدیک واقع می‌شود که به خاطر انتقال الکترون بین لیگند (معمولاً گونه‌ی آنیونی) و فلز مشاهده می‌گردد. انتقال بار می‌تواند به دو صورت انتقال از لیگند به فلز (LMCT) و انتقال از فلز به لیگند (MLCT) باشد.

یک مثال بسیار آشنا از انتقال LMCT، رنگ قرمز تیره‌ی کمپلکس‌های دارای پیوند  $\text{Fe(III)-NCS}^-$  می‌باشد. از طرفی رنگ مربوط به انتقال بار LMCT در سیستم  $\text{Fe(II)-NCS}^-$  مشاهده نمی‌شود. زمانی که

KNCS به محلول آبی اضافه می گردد هیچ تغییر رنگی مشاهده نمی شود (محلول بی رنگ باقی می ماند). در صورت اضافه کردن مقداری  $H_2O_2$  به محلول حاصل ( $Fe(II)-NCS^-$  در آب) رنگ محلول بلافاصله به قرمز تیره بدل می گردد، به این معنی که  $Fe(II)$  در حضور  $H_2O_2$  به  $Fe(III)$  اکسید شده است و رنگ قرمز تیره ناشی از انتقال LMCT می باشد.

در ادامه اگر مقداری NaF جامد به محلول قرمز تیره اضافه شود رنگ محلول دوباره از بین می رود. علت این تغییر رنگ یا از بین رفتن رنگ، سختی انتقال بار از F به  $Fe(III)$  می باشد. یون  $F^-$  به خاطر الکترون گاتیویته ی بالا و قطبش پذیری کم بسیار پایدار است و الکترون خود را به راحتی برای انتقال بار رها نمی سازد. یون  $Fe(III)$  تمایل بیشتری به کثوردینه شدن به یون  $F^-$  در مقایسه با یون  $NCS^-$  دارد. در کمپلکس دارای پیوند  $Fe(III)-F$  به خاطر این که اتم فلورین نمی تواند به فلز مرکزی الکترون بدهد انتقال بار LMCT دیده نمی شود و از طرفی این کمپلکس به علت داشتن آرایش الکترونی  $d^5$  (High Spin) انتقال d-d نیز ندارد و در نتیجه بی رنگ است (شمای ۱-۱).

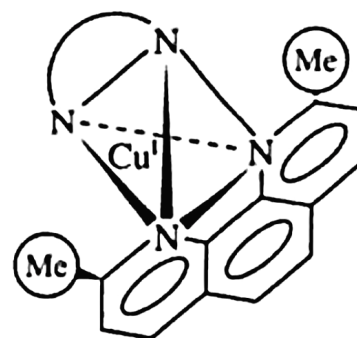
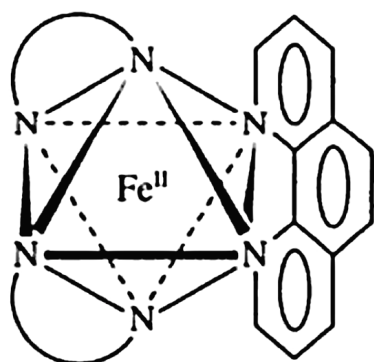


شمای ۱-۱: فرایند تغییرات در طیف انتقال بار کمپلکس آهن

مثال های دیگری از انتقال LMCT وجود دارند که می توان به آنیون های  $[CrO_4]^{2-}$ ،  $[Cr_2O_7]^{2-}$  و  $[MnO_4]^-$  اشاره کرد که در آن یون فلز مرکزی با عدد اکسایش بالا تمایل به پذیرفتن الکترون از آنیون اکسید دارد. در نتیجه زمانی که یون فلزی با حالت اکسایش بالا به عنوان فلز مرکزی به لیگند با تمایل بالا برای اکسید شدن متصل می گردد، انتقال LMCT با شدت بسیار بالا مشاهده می شود. جالب توجه اینکه رنگ کرومات (زرد) با بی کرومات (نارنجی) متفاوت است. طول پیوند  $C=O$  (انتهاپی، ۱۶۶pm) در کرومات  $(NH_4)_2CrO_4$

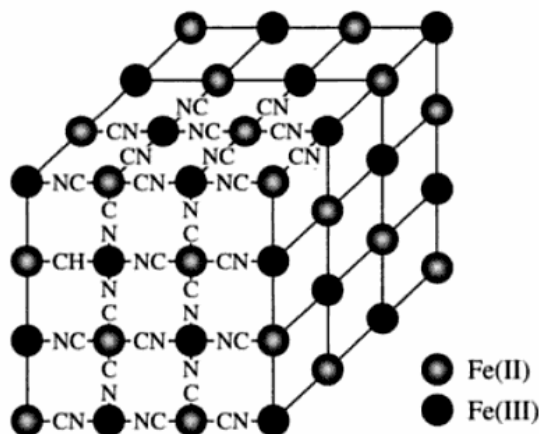
بلندتر از طول همین پیوند (انتهایی، ۱۶۳pm، در پل، ۱۷۹pm) در بی کرومات ( $K_2Cr_2O_7$ ) است [۴]. این تفاوت با توجه به برهم کنش دهنده-پذیرنده برای دو کمپلکس  $[CrO_4]^{2-}$  و  $[Cr_2O_7]^{2-}$  به سادگی قابل فهم است. برهم کنش قوی بین  $CrO_3$  و  $O^{2-}$  در مورد کرومات موجب افزایش طول پیوند  $C=O$  انتهایی می گردد و به علت برهم کنش ضعیف تر بین  $CrO_3$  و  $[CrO_4]^{2-}$  در مورد بی کرومات ( $[Cr_2O_7]^{2-}$ ) طول پیوند انتهایی کوتاه تر است. در مجموع انتقال بار LMCT از اکسید انتهایی به فلز مرکزی ( $Cr(VI)$ ) در کمپلکس کرومات جذب در ناحیه ی با انرژی بالاتر را نسبت به کمپلکس بی کرومات منجر می شود. ساختار کریستال  $CrO_3$  به شکل زنجیره ی بلند  $O-CrO_2-O-CrO_2-O-$  می باشد که در آن طول پیوند  $C=O$  انتهایی ۱۶۰pm است (طول پیوند  $Cr-O-Cr$  در پل ۱۷۵pm است) که کوتاه تر از طول این پیوند در هر دو کمپلکس  $[CrO_4]^{2-}$  و  $[Cr_2O_7]^{2-}$  می باشد. رنگ این ترکیب قرمز آجری است.

MLCT گونه ی دیگری از انتقال بار است، در این انتقال لیگند مورد استفاده توانایی پذیرفتن الکترون از یون فلز مرکزی به صورت تشکیل پیوند  $\pi$  برگشتی را دارد. کمپلکس  $[Fe(bipy)_3]X_2$  مثالی از این گروه به شمار می آید که در آن  $bipy$ ، لیگند  $2,2'$ -بی پیریدین می باشد (این کمپلکس به رنگ قرمز است). در مورد یون  $[Cu(dmphen)_2]^+$  نیز انتقال بار MLCT مشابه دیده می شود که در آن  $dmphen$  (۲،۹-دی متیل -۱،۱۰-فنانترولین) لیگند منحصر به فردی است، به این خاطر که این لیگند به علت مزاحمت فضایی اش مانع تشکیل کمپلکس هشت وجهی با  $Fe(II)$  می گردد (در این حالت تشکیل کمپلکس  $[Fe(dmphen)_3]^{2+}$  غیر ممکن است). اما توانایی تشکیل کمپلکس چهار کئوردینه با  $Cu(I)$  را دارد ( $Cu(I)$  با آرایش  $d^{10}$  تشکیل کمپلکس چهاروجهی  $[Cu(dmphen)_2]^+$  را می دهد). در شکل ۱-۴ دو کمپلکس دارای انتقال بار MLCT که به رنگ قرمز می باشند، نشان داده شده است.



شکل ۱-۴: ساختار دو کمپلکس  $[Cu(dmphen)_2]^+$  و  $[Fe(dmphen)_3]^{2+}$  که انتقال بار از نوع MLCT در آن‌ها مشاهده می‌گردد. انتقالات بین ظرفیتی (IT band) در کمپلکس‌هایی دیده می‌شوند که در آن چند فلز با ظرفیت‌های متفاوت وجود داشته باشند. مثال مشهور برای این انتقال رنگدانه‌ی آبی آهن دار<sup>۱</sup> می‌باشد، این ترکیب مدت زمان زیادی است که شناخته شده است ( $M^I Fe^II Fe^III(CN)_6$ ). رنگ این کمپلکس ناشی از انتقال الکترون بین  $Fe(III)$  و  $Fe(II)$  می‌باشد. در شکل ۱-۵ ساختار زنجیره‌ای دو ظرفیتی دنباله‌دار  $-Fe(II)-CN-Fe(III)-CN-$

نحوه‌ی کنوردینه شدن  $CN^-$  به  $Fe(II)$  از سر C و به  $Fe(III)$  از سر N آمده است.



شکل ۱-۵: ساختار بلورین  $M^I Fe^II Fe^III(CN)_6$  که در آن لیگند  $CN^-$  به عنوان پل موجب تشکیل زنجیره‌ای می‌گردد که  $Fe(II)$  و

$Fe(III)$  را به هم متصل می‌کند، انتقال الکترون در راستای این زنجیره رخ می‌دهد.

<sup>۱</sup> Prussian-blue