

کمپلکس فلزات ترازیسیون با ملکول

۱۹۱- نفتیریداین

احمد عمامه

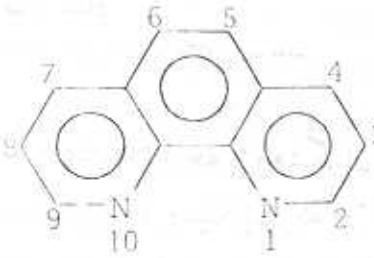
استاد بار بخش شیمی دانشگاه تربیت معلم

مقدمه: توجه پژوهشگران شیمی در سالهای اخیر به کمپلکس‌های عنصر ترازیسیون با ملکولهای هتروسیکلیکی که دو اتم نیتروژن دارند و می‌توانند تشکیل کی لیت‌های چهار اتمی دهند جلب شده است. زیرا بیشتر لیگاندهای معمولی که با عنصر ترازیسیون کی لیت می‌شوند تشکیل کی لیت‌های چهار تا شش اتمی را می‌دهند که ازین این لیگاندها کمتر اطلاعی در مورد کی لیت‌های چهار اتمی، خصوصاً که لیگاند بصورت آبیون نباشد، در دست است.

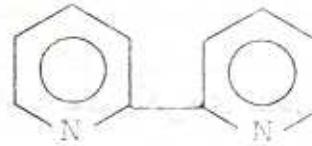
کمپلکس فلزات ترازیسیون با آبیونهای مثل پرکلرات‌ها (۲۹۱)، نیترات‌ها (۲)، کربنات‌ها (۴)، و کربوکسیلات‌ها (۵) بررسی و مطالعه شده‌اند. این لیگاندهای آبیونی در بعضی موارد بصورت یک دندانه یا یک پیوندی و گاهی تشکیل کی لیت می‌دهند. از میان این لیگاندهای آبیونی، یون کربوکسیلات می‌تواند کمپلکس‌های چند هسته‌ای را نیز ایجاد نماید، یعنی از طریق هر دو اتم اکسیژن در یون کربوکسیلات، بایون فلزی پیوند تشکیل دهد. عده زیادی از این کمپلکس‌ها بایون مس دو ارزشی تهیه و مطالعه شده‌اند (۶).

کربوکسیلات‌های مس دو ارزشی که بشکل دیمر هستند خواص جالبی دارند به طوری که خواص مغناطیسی آنها غیر عادی بوده و مقدار عزم مغناطیسی آنها از $1/7$ بورمگنتون کمتر است، در حالی که ترکیبات معمولی مس دو ارزشی با لیگاندهای مشابه عزم مغناطیسی $1/8$ تا $2/1$ است.

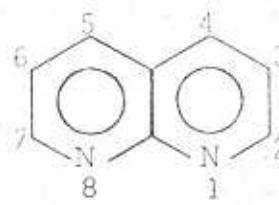
مانند الکل و یا اتر آسان تر صورت می گیرد تا در حالی مانند آب . ذیر امیل پیشتر ملکولهای آب برای تشکیل پیوندهای قطبی سبب تخریب ساختمان کمپلکس دیمر به ساختمان موتوهر می شود ملکول ۱ و ۸ - نفتیریدین و مشتقات آن (شکل ۱) می توانند کی لیت های چهار اتمی تشکیل دهند (۶ و ۷). ملکولهای ۱ و ۱۰ - فناکنترولین و مشتقات آن و نیز ملکول ۲



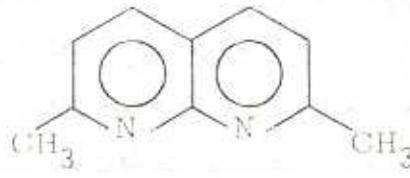
1,10-Phenanthroline
"phen"



2,2'-Bipyridine
"bipy"



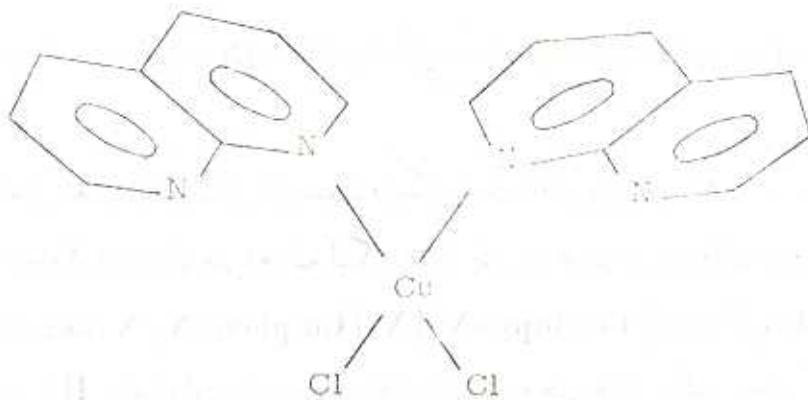
1,8-Naphthyridine
"NN"



2,7-Dimethyl-1,8-naphthyridine
"dimNN"

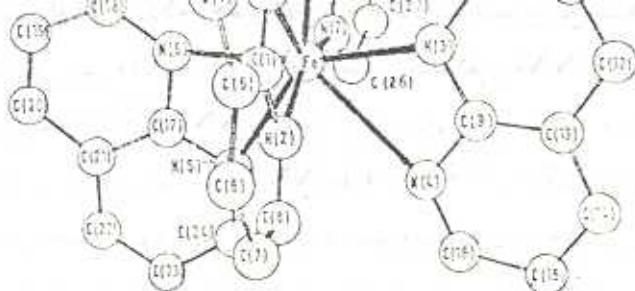
شکل ۱ : ملکول های هتروسیکلیکی که دو اتم ازت دارند.

آن بادوام نیترورزن دملکول خود بدون بار هستند. زوج الکترون ناپیوندی هر یک از نیترورزن‌ها خاصیت بازی لویس دارد که از هم پیو شانی با اوربیتال یا کسیدلویس، تشکیل پیو ندهی دهد. برای سهولت کار از این پس ملکول ۱ و ۸ - نفتیریدین با علامت (NN) نشان داده می‌شود، اویین کمپلکسی که از لیگاند (NN)^۰ پافاز ترازیسیون گزارش شد و ساختمان آن با اشعه X تعیین گردیده است کمپلکس Cu(NN)₂Cl₂ است (۱۵). رنگ بلور این کمپلکس سبز است و از محلول آبکی جدا نمی‌شود. شکل ملکول مطابق به صورت ایزوهرسیس مبلور می‌شود. هر ملکول نفتیریدین فقط یکی از نیترورزن‌های خود را با یون مس کوئوردینه می‌کند (شکل ۲).



Bis(1,8-naphthyridine)copper(II)chloride.

کمپلکس بعضی از فلزات ترازیسیون از جمله آهن دوارزشی با ملکول او ۸ - نفتیریدین گزارش شده است (۶ و ۷). مطالعه ساختمان این ملکول با اشعه X چنین نشان داده که نفتیریدین از طریق هر دو اتم نیترورزن خود با یون آهن دو ارزشی کوئوردینه شده است (شکل ۳) و در حقیقت * چون ترکیب ۱ و ۸ - نفتیریدین بصورت تجارتی به بازار عرضه نمی‌شود این روش در آزمایشگاه تهیه کرد.



Structure of tetrakis(1,8-naphthyridine)iron(II) perchlorate.

مطالعاتی که قبلاً بافلزات ترازیسیون و لیگاند‌های فنافرولین و با^{۱۰ و ۱۱} - بی پیریدین (شکل ۱) انجام گرفته نشان می‌دهد که لیگاند‌ها از طریق هر دو اتم نیتروژن خود کوئوردینه می‌شوند. ملکول‌های $X\left[\text{Cu}(\text{phen}), X\right]X\left[\text{Cu}(\text{bipy}), X\right]$ که در آنها $\text{Br}=\text{Cl}$ است یون مس (II) پنج کوئوردینه بوده و ساختمنان شش وجهی دارد. اگر بجای آنیون‌ها هالوژن، آنیون‌های پرکلرات و بانیترات بکار رود لیگاند‌های ذکر شده باز هم از طریق هر دو نیتروژن خود کیلیت می‌شوند. در حالی که هر دو آنیون کلرید در کمپلکس مس (II) با فتیلیدین (شکل ۲) کوئوردینه شده و ملکول نفتیلین فقط یکی از اتمهای نیتروژن خود را کوئوردینه نمی‌کند ولی اگر بجای آنیون کلرید، آنیون پرکلرات بکار رود^(۱۲) آنیون پرکلرات کوئوردینه نخواهد بود. حالت خاص ملکول نفتیلیدین نسبت به ملکول‌های مشابه^{۱۱ و ۱۰} - فنافرولین^{۱۰ و ۱۱} - بی پیریدین سبب می‌شود که مطالعه کمپلکس فلزات ترازیسیون با آنیونهای مذکور بسیار جالب و درخواست اهمیت باشد.

هیدرات‌دهیگری بفرمول $\text{Zn}(\text{NN})(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. تجزیه‌عنصر این کمپلکسها با فرمولهای خام مشخص شده مطابقت دارد و اندازه‌گیری قابلیت هدایت مولی این کمپلکس‌ها در محلول نیترومتان و نیا در محلول متانول بی‌آب وجود سه یون را در کمپلکس تأیید می‌کند.

طرز تهیه کمپلکس‌ها:

مقدار یک میلی ملی‌پر کلرات فلزات دو ارزشی منکنز و کیالت و نیکل دیس و روی شش ملکول آب را در ۱۰ میلی‌لیتر آب حل کرده و با چهار میلی مل لیگاند او-۸-نفتیریدین که در ۵ میلی‌لیتر آب حل شده است مخلوط می‌کنیم. ترکیب مس بالا‌فصله رسوب می‌کند که پس از صاف کردن رسوب، آنرا در محلول یک بدیک آب واستون حل کرده و می‌گذارید تا متیلور شود. سایر کمپلکس‌ها در اثر ماندن و تبخیر تدریجی محلول آنها متبلور می‌شوند که باورها را جمع کرده و در محلول آبی مجدداً متبلور می‌کنند.

طیف زیرقرمز در ناحیه $1750\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ که برای این کمپلکس‌ها مشابه بودبست گردیده است و در ناحیه $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ یا 575 cm^{-1} جذبی برای ملکول آب کوئور دینه شده دیده شده است (۱۷۹۱۶) و این امر نشان می‌دهد که ملکول‌های آب بصورت آب بین شبکه‌ای در بلور کمپلکس‌ها وجود دارد. تبدیل ملکول‌های هیدرات معمولی به ملکول‌های یدون آب تیز این موضوع را تأیید می‌کند.

طیف این کمپلکس‌ها در ناحیه زیر قرمز و در ناحیه مرئی شبیه جذب ملکول $\text{Fe}(\text{NN})(\text{ClO}_4)_2$ می‌باشد که ساختمان آن با اشعه X شناخته شده است و این مشابه دلیل اینست که ملکول نفتیریدین از طریق هردو اتم نیتروژن خود کوئور دینه شده است.

جذب آبیون پرکلرات در تمام کمپلکس‌های تهیه شده یکی بود و شبیه یون پرکلرات آزاد است و مشاهده‌ای از یون پرکلرات کوئور دینه شده با یون فلزات وجود نداشت. طیف پودر جامد (Diffuse Reflectance Spectra) کمپلکس‌های Co^{++}

بلور این کمپلکس ها با اشعه X به روش Weissenberg داشتگاهه از اشعه $\lambda = 1/54 \text{ \AA}$ مورد مطالعه قرار گرفت و نتیجه نشان داد که این کمپلکس ها در واحد های ساختمانی منوکلینیک متبلور می شوند بجز کمپلکس Ni^{++} که دارای واحد ساختمانی تری کلینیک است. کمپلکس های Co^{++} و Ni^{++} ایزو مرغ هستند. نتایج بدست آمده از مطالعه با کمپلکس های منوکلینیک توسط اشعه X در جدول ۱ خلاصه شده است.

Compound	Space Group	θ (°)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{Cu}(\text{NN})_4(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	C_c or $C_{2/c}$	$\sim 88^\circ$	15.83	11.55	17.06
$\text{In}(\text{NN})_4(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$C_{2/m}$, C_2 or C_m	$\sim 90^\circ$	15.85	12.90	8.45
$\text{Co}(\text{NN})_4(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$C_{2/m}$, C_2 or C_m	$\sim 90^\circ$	15.85	12.90	8.45
$\text{Sn}(\text{NN})_4(\text{ClO}_4)_2$	$P2_{1/c}$	$\sim 89^\circ$	17.05	11.16	16.40

جدول ۱

جرم دیرزه کمپلکس مس (II) که با روش معلق کردن بلور آن در محلول حلالهای آبی بدست آمد برایر با $1/52 \text{ gr Cm}^{-2}$ بود (D_m) که وجود چهار ملکول را در هر واحد ساختمانی آن مشخص می کند.

نتایج: سنتز کمپلکس های فلزات فرازرسیون بالیکانداو - نفتیریدین از حلالهای آبی قبل از این شده بود ولی بعلت حلالیت زیاد بعضی از این کمپلکس ها در محلول های آبی، جدا کردن کمپلکس جامد را از آب مشکل می کند. هدف از تهیه این کمپلکس ها، جدا کردن آنها از محلول آبی و مطالعه ملکول های کمپلکس با روش های مختلف و تأثیر ملکول آب در

* Unit Cell

و میان سه اند پمپین بر می آید که یک اند مای سیگریدین با یون مای نتری یونی می بیند سده است. کلیه این کمپلکس ها در ساختمان بلوری منوكلینیک متبلور می شوند به جز Ni^{++} که ساختمان تری کلینیک دارد.

فلز Zn^{++} کمپلکس هیدراته $\text{HO}(\text{ClO}_4)_2\text{Zn}(\text{NN})$ را تشکیل می دهد که نسبت فلز به لیگاند در این کمپلکس با کمپلکس های دیگری که در این قسمت ذکر شده اند تفاوت دارد. لیگاند این کمپلکس مثل سایر کمپلکس های قبلی کی لیست شده است. برای این کمپلکس شکل فضائی چهار وجهی پیشنهاد می گردد.

ملکول های آب و یون های پر کلرات در هیچ یک از کمپلکس های هیدراته که مورد بررسی قرار گرفته اند کوئور دینه نمی باشند. ملکول های آب بصورت آب تبلور بین شبکه ای و آنیون های پر کلرات بشکل یون های خارج از کوئور دینه کمپلکس در ساختمان بلور کمپلکس ها شرکت می کنند.

مراجع و مراجع

1. S. F. Pavkovic and D. W. Meek , Inorg. Chem. , 3, 1091 (1965)
2. F. A. Cotton and T. G. Dunne, J. A. C. S. , 84, 2013 (1962)
3. F. A. Cotton and R. H. Soderberg, J. A. C. S. , 85, 2402(1963)
4. G. A. Barclay and B. F. Hoskin , J. Chem. Soc. , 586 (1962).
5. M. Kato, H. B. Jonassen , and J. C. Fanning, Chem. Rev. , 64, 99 (1964)
6. R. L. Bodner and D.G. Hendricker, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 421 (1970).
7. D. H. Hendricker and R. L. Bodner, Inorg. Nucl. Chem. Letters' 6, 187 (1970).
8. A. Clearfield, P. Singh, and I. Bernal , Chem. Comm. (D), 7, 389 (1970).
9. D. L. Alleston and A. G. Davis , J. Chem. Soc., 2050 (1962).
10. T. Tanaka, M. Komura , Y. Kawaski, and R. Okawara, J. Organometal. Chem. (Amsterdam), 1, 484 (1964)
11. W. Brandt, F. P. Dwyer, and E. C. Gyarfas , Chem. Rev. , 54 959 (1954).
12. D. G. Hendricker and R. L. Bodner , Inorg. Chem. , 9, 273 (1970).
13. W. W. Paudler and J. T. Kress, Org. Chem. , 32 (3), 832 (1967).
14. W. W. Paudler and J. T. Kress, J. Heterocycl. Chem. , 4, 1284 (1967).

19. S. Buffagni, L. M. Vallarino, and J. V. Quagliano, Inorg. Chem., 3, 671 (1964).