

کمپلکس فلزات ترانزیسیون با ملکول

۱۹۱ - نفتیریدین

احمد عماد

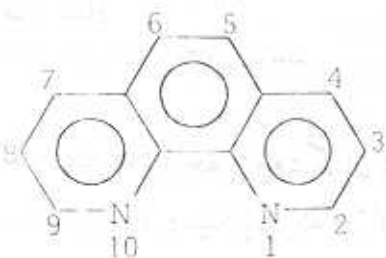
استادیار بخش شیمی دانشگاه تربیت معلم

مقدمه: توجه پژوهشگران شیمی در سالهای اخیر به کمپلکس های عناصر ترانزیسیون با ملکولهای هتروسیکلیکی که دو اتم نیتروژن دارند و می توانند تشکیل کی لیت های چهار اتمی دهند جلب شده است. زیرا بیشتر لیگاندهای معمولی که با عناصر ترانزیسیون کی لیت می شوند تشکیل کی لیت های چهار اتمی را می دهند که از بین این لیگاندها کمتر اطلاعی در مورد کی لیت های چهار اتمی، خصوصاً که لیگاند بصورت آنیون نباشد، در دست است.

کمپلکس فلزات ترانزیسیون با آنیونهای مثل پرکلرات ها (۱ و ۲)، نیترات ها (۳)، کربنات ها (۴)، و کربوکسیلات ها (۵) بررسی و مطالعه شده اند. این لیگاندهای آنیونی در بعضی موارد بصورت یک دندانیه یا یک پیوندی و گاهی تشکیل کی لیت می دهند. از میان این لیگاندهای آنیونی، یون کربوکسیلات می تواند کمپلکس های چند هسته ای را نیز ایجاد نماید، یعنی از طریق هر دو اتم اکسیژن در یون کربوکسیلات، با یون فلزی پیوند تشکیل دهد. عده زیادی از این کمپلکس ها با یون مس دو ارزشی تهیه و مطالعه شده اند (۶).

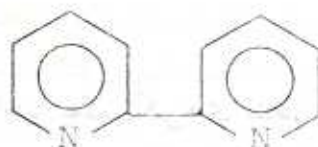
کربوکسیلات های مس دو ارزشی که بشکل دیمر هستند خواص جالبی دارند به طوری که خواص مغناطیسی آنها غیر عادی بوده و مقدار عزم مغناطیسی آنها از $1/7$ بوره گنتون کمتر است، در حالی که ترکیبات معمولی مس دو ارزشی با لیگاندهای مشابه عزم مغناطیسی $1/8$ تا $2/2$

مانند الکل، یا اثر آسان تر صورت می گیرد تا در حلالی مانند آب. زیرا میل بیشتر ملکولهای آب برای تشکیل پیوندنیم قطبی سبب تخریب ساختمان کمپلکس دیمر به ساختمان مونومر می شود. ملکول ۱ و ۸ - نفتیریدین و مشتقات آن (شکل ۱) می توانند کی لیت های چهار اتمی تشکیل دهند (۶ و ۷ و ۸). ملکول های ۱ و ۱۰ - فنانترویلین و مشتقات آن و نیز ملکول ۲



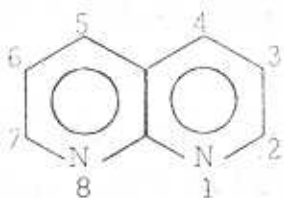
1,10-Phenanthroline

"phen"



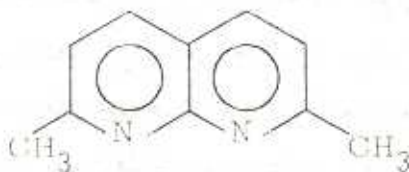
2,2'-Bipyridine

"bipy"



1,8-Naphthyridine

"NN"

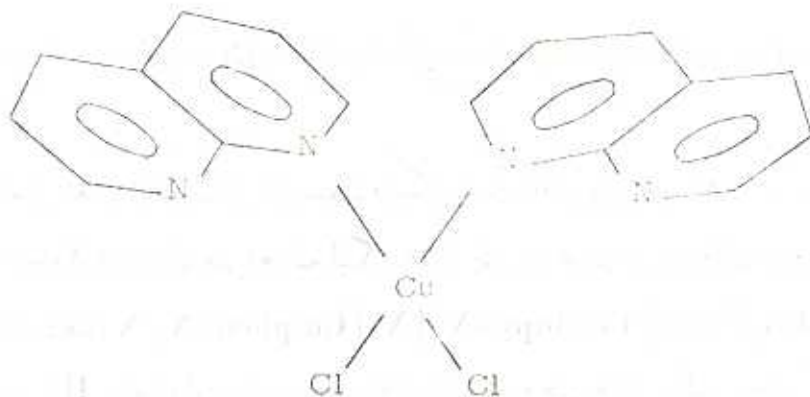


2,7-Dimethyl-1,8-naphthyridine

"dimNN"

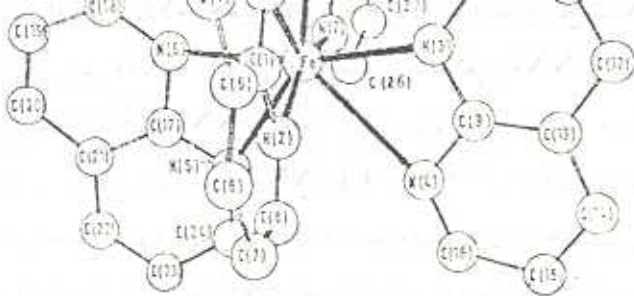
شکل ۱ : ملکول های هتروسیکلیکی که دو اتم ازت دارند.

آن با دو اتم نیتروژن در ملکول خود بدون بار هستند. زوج الکترون ناپیوندی هر یک از نیتروژن‌ها خاصیت بازی لوئیس دارد که از همپوشانی با اوربیتال $2p$ اسید لوئیس، تشکیل پیوند می‌دهد. برای سهولت کار از این پس ملکول ۱ و ۸ نفتیریدین با علامت (NN) نشان داده می‌شود. اولین کمپلکسی که از لیگاند (NN) با فلز ترانزیسیون گزارش شد و ساختمان آن با اشعه X تعیین گردیده است کمپلکس $Cu(NN)_2Cl_2$ است (۱۵). رنگ باور این کمپلکس سبز است و از محلول آبی جدا می‌شود. شکل ملکول مسطح و به صورت ایزومر سیس متبلور می‌شود. هر ملکول نفتیریدین فقط یکی از نیتروژن‌های خود را با یون مس کوئوردینه می‌کند (شکل ۲).



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

کمپلکس بعضی از فلزات ترانزیسیون از جمله آهن دوازدهمی با ملکول ۸ و 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 نیتروژن خود با یون آهن دو ارزشی کوئوردینه شده است (شکل ۳) و در حقیقت * چون ترکیب ۱ و ۸ - نفتیریدین بصورت تجارتمی به بازار عرضه نمی‌شود از اینرو باید آنرا به روش: Paudler and Kress (۱۳ و ۱۴) در آزمایشگاه تهیه کرد.



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

مطالعاتی که قبلاً با فلزات ترانزیسیون ولیگاندهای فنانترویلین و یا ۲' و ۲- بی‌پیریدین (شکل ۱) انجام گرفته نشان می‌دهد که لیگاندها از طریق هر دو اتم نیتروژن خود کوئوردین می‌شوند. ملکول‌های $[Cu(phen)_2X]X$ و $[Cu(bipy)_2X]X$ که در آن‌ها Br یا Cl $X =$ است یون مس (II) پنج کوئوردینه بوده و ساختمان شش وجهی دارد. اگر بجای آنیون‌ها هالوژن، آنیون‌های پرکلرات و یا نیترات بکار رود لیگاندهای ذکر شده باز هم از طریق هر دو نیتروژن خود کی‌لیت می‌شوند. در حالی که هر دو آنیون کلرید در کمپلس مس (II) با نفتیریدین (شکل ۲) کوئوردینه شده و ملکول نفتیریدین فقط یکی از اتمهای نیتروژن خود را کوئوردینه می‌کند ولی اگر بجای آنیون کلرید، آنیون پرکلرات بکار رود (۱۲) آنیون پرکلرات کوئوردین نخواهد بود. حالت خاص ملکول نفتیریدین نسبت به ملکول‌های مشابه ۱۰ا و ۱۱- فنانترویلین ۲' و ۲- بی‌پیریدین سبب می‌شود که مطالعه کمپلکس فلزات ترانزیسیون با آنیونهای مختلف بسیار جالب و درخور اهمیت باشد.

هیدراته دیگری بفرمول $Zn(NN)_2 \cdot (ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ جداگر دید. تجزیه عناصر این کمپلکسها با فرمولهای خام مشخص شده مطابقت دارد و اندازه گیری قابلیت هدایت مولی این کمپلکسها در محلول نیترومتان و با در محلول متانول بی آب وجود سه یون را در کمپلکس تأیید می کند.

طرز تهیه کمپلکسها:

مقدار یک میلی مولر کلرات فلزات دو ارزشی منگنز و کبالت و نیکل و مس و روی شش ملکول آب را در ۱۰ میلی لیتر آب حل کرده و با چهار میلی مولیگاندا ۸۱- نفتیریدین که در ۵ میلی لیتر آب حل شده است مخلوط می کنیم. ترکیب مس بلافاصله رسوب می کند که پس از صاف کردن رسوب، آنرا در محلول یک به یک آب و استون حل کرده و می گذاریم تا متبلور شود. سایر کمپلکسها در اثر ماندن و تبخیر تدریجی محلول آنها متبلور می شوند که بلورها را جمع کرده و در محلول آبی مجدداً متبلور می کنیم.

طیف زیر قرمز در ناحیه $250-4000 \text{ cm}^{-1}$ که برای این کمپلکسها مشابه بود ثبت گردیده است و در ناحیه 700 cm^{-1} یا 575 cm^{-1} جذبی برای ملکول آب کوئوردینه شده دیده نشده است (۱۷ و ۱۶) و این امر نشان می دهد که ملکولهای آب بصورت آب بین شبکه ای در بلور کمپلکسها وجود دارد. تبدیل ملکولهای هیدراته در حرارت معمولی به ملکولهای بدون آب نیز این موضوع را تأیید می کند.

طیف این کمپلکسها در ناحیه زیر قرمز و در ناحیه مرئی شبیه جذب ملکول $Fe(NN)_2 \cdot (ClO_4)_2$ می باشد که ساختمان آن با اشعه X شناخته شده است و این تشابه دلیل اینست که ملکول نفتیریدین از طریق هر دو اتم نیتروژن خود کوئوردینه شده است.

جذب آنیون پرکلرات در تمام کمپلکسهای تهیه شده یکی بود و شبیه یون پرکلرات آزاد است و نشانه ای از یون پرکلرات کوئوردینه شده بایون فلزات وجود نداشت.

طیف پودر جامد (Diffuse Reflectance Spectra) کمپلکسهای Co^{++}

بلور این کمپلکس‌ها با اشعه X به روش Weissenberg و استفاده از اشعه $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) مورد مطالعه قرار گرفت و نتیجه نشان داد که این کمپلکس‌ها در واحدهای ساختمانی منوکلینیک متبلور می‌شوند. بجز کمپلکس Ni^{++} که دارای واحد ساختمانی تری کلینیک است. کمپلکس‌های Ni^{++} و Co^{++} ایزومرف هستند. نتایج بدست آمده از مطالعه با کمپلکس‌های منوکلینیک توسط اشعه X در جدول ۱ خلاصه شده است.

Compound	Space Group	β angle	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
$\text{Ni}(\text{NN})_4(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	C_c or C_2/c	$\sim 88^\circ$	15.83	11.55	17.06
$\text{Ni}(\text{NN})_4(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$C_{2/m}$, 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
$\text{Ni}(\text{NN})_4(\text{ClO}_4)_2$	$P2_1/c$	$\sim 89^\circ$	17.05	11.16	16.40

جدول ۱

جرم ویژه کمپلکس مس (II) که با روش معلق کردن بلور آن در مخلوط حلالهای آلی بدست آمد برابر با $1/52$ بود ($D_m 1/52 \text{ gr Cm}^{-3}$) که وجود چهار ملکول را در هر واحد ساختمانی آن مشخص می‌کند.

نتایج: سنتز کمپلکس‌های فلزات ترانزیسیون بالیگاند او ۸- نفتیریدین از حلالهای آلی قبلاً گزارش شده بود ولی بعلت حلالیت زیاد بعضی از این کمپلکس‌ها در محلولهای آبی، جدا کردن کمپلکس جامد را از آب مشکل می‌کند. هدف از تهیه این کمپلکس‌ها، جدا کردن آنها از محلول آبی و مطالعه ملکولهای کمپلکس با روشهای مختلف و تأثیر ملکول آب در

* Unit Cell

کلیه این کمپلکس‌ها در ساختمان بلوری منوکلینیک متبلور می‌شوند بجز Ni^{++} که ساختمان تری کلینیک دارد.

فلز Zn^{++} کمپلکس هیدراته $Zn(NN)_2 \cdot (ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ را تشکیل می‌دهد که نسبت فلز به لیگاند در این کمپلکس با کمپلکس‌های دیگری که در این قسمت ذکر شده‌اند تفاوت دارد. لیگاند این کمپلکس مثل سایر کمپلکس‌های قبلی کمی لیت شده است. برای این کمپلکس شکل فضائی چهار وجهی پیشنهاد می‌گردد.

ملکول‌های آب و یون‌های پرکلرات در هیچ‌یک از کمپلکس‌های هیدراته که مورد بررسی قرار گرفته‌اند کوئوردینه نمی‌باشند. ملکول‌های آب تبلور بین شبکه‌ای و آنیون‌های پرکلرات بشکل یون‌های خارج از کوئوردینه کمپلکس در ساختمان بلور کمپلکس‌ها شرکت می‌کنند.

مراجع و منابع

1. S. F. Pavkovic and D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, 8, 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. Gyarfás, *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, 1281 (1967).

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