

## Short Review in Crystal and Molecular Structures of Copper(I) Complexes

Aghabozorg, H. and Ranjbar, M.

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Teacher Training University,  
Tehran - IRAN.

**Key Words :** Preparation, Copper(I) Complexes, Crystal and Molecular Structures, Metal-Metal Interactions.

**Abstract :** In this review article, the methods of preparation of copper(I) complexes, stereochemistry (crystal and molecular structures) of mono-, bi-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, octa-, dodeca-, and finally polynuclear complexes have been studied. In addition, metal-metal interaction in some cases, have been discussed. For the first time, four new copper(I) complexes (mono-, di-, and hexamer) have been reported.

## مروری

# مروری کوتاه بر ساختار بلوری و مولکولی

کمپلکس‌های مس (I)

حسین آقا بزرگ و مریم رنجبر

بخش شیمی دانشگاه تربیت معلم تهران

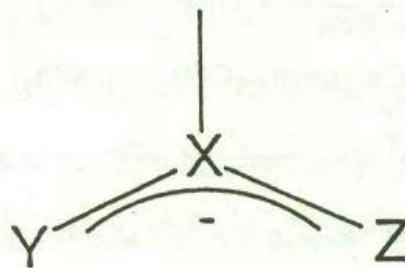
چکیده: در این مقاله مروری روش‌های تهیه کمپلکس‌های مس (I)، شیمی فضایی (ساختار بلوری و مولکولی) کمپلکس‌های تک، دو، سه، چهار، پنج، شش، هشت، دوازده هسته‌ای و نهایتاً پلیمر مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. افرون برآن، بر هم کنش فلز - فلز در مورد برخی از این کمپلکس‌ها مورد بحث و تجزیه و تحلیل قرار گرفته و چند کمپلکس جدید مس (I) که دارای ساختارهای متوجه، دیمر و هگزامر است، برای اولین بار به اختصار گزارش شده است.

واژه‌های کلیدی: کمپلکس‌های مس (I)، ساختار بلوری و مولکولی، بر هم کنش فلز - فلز.

## ۱- مقدمه

کمپلکس‌های مس (I) به علت ناپایداری آن، در مقایسه با کمپلکس‌های مس (II)، کمتر مورد توجه بوده‌اند. حالت اکسایش مس (II) یکی از مهمترین حالت‌های اکسایش مس است. شیمی ترکیبات مس (II) کاملاً شناخته شده است و آرایش الکترونی  $[Ar]3d^9$  در  $Cu(II)$  باعث می‌شود وقتی این یون در یک محیط با تقارن مکعبی قرار گیرد، دستخوش انحراف یان - تلر

شود، و برای اینکه به صورت یک سیستم پایدار درآید تقارن آن کاهش می‌یابد. بنابراین، پژوهشگران به منظور بررسی اثر بان - تلر، به این حالت اکسایش مس پرداخته‌اند و مقاله‌های زیادی در این زمینه تاکنون انتشار داده‌اند. از طرف دیگر کمپلکسهای مس (I) به دلیل نقش مهمی که در سیستمهای طبیعی دارند، به ویژه وظایف بیولوژیکی آنها در برخی از پروتئینها از دیرباز مورد توجه شیمی دانان و بیوشیمی دانان بوده‌اند. مثلاً  $\text{Cu}(\text{I})$  در ساختار ترکیباتی چون هموسیانین، تیروزیناز، پلاستوسیانین، دوپامین‌بتا، هیدروکسیلаз، پتیدیل گلیسین آلفا، آمیدیتینگ منواکسیژناز و.... نقش اساسی دارد [۱]. همچنین نقش سیستمهای  $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$  به عنوان یک کاتالیست در فرایندهای اکسایش، کاهش  $\text{O}_2$  بسیار با اهمیت است [۲ و ۳]. هالیدها و آمینهای مس (I) به دلیل اثر کاتالیتیکی مفید [۴-۹] و خواص نورگسیلی [۱۰-۱۵] همواره مورد توجه شیمی دانان بوده‌اند. لیگاندهای کی لیت آنیونی سه مرکزی توانایی قابل ملاحظه‌ای در تشکیل ترکیبات دیمر، تترامر و... با فلزات واسط و غیرواسط با فاصله کوتاه فلز - فلز دارند. پیوندهای بسیار کوتاه فلز - فلز در شیمی فلزات واسطه در حضور دو یا چند لیگاند آنیونی پل شده که دارای شکل هندسی کی لیت سه مرکزی با چهار الکترون  $\text{Pi}$  سیستم آلیلی هستند دیده شده است (شمای I) [۱۶]:

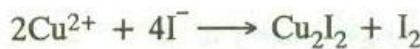


I شمای

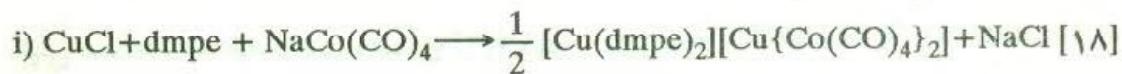
در اینجا به اجمال روش‌های تهیه کمپلکس‌های مس (I) گزارش شده و شیمی همارایی (کوئور دیناسیون) این ترکیبات و ساختار بلوری و مولکولی آنها و برهم کنش فلز - فلز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است.

## ۲ - طرز تهیه کمپلکس‌های مس (I)

بیشتر کمپلکس‌های مس (I) نسبت به هوا بسیار حساس‌اند، بنابراین، برای تهیه اغلب ترکیبات مس (I) عملیات در شرایط آتمسفر نیتروژن یا آرگون خالص و با استفاده از روش‌های (I) انجام می‌گیرد. در بیشتر موارد از هالیدهای مس (I) برای تهیه کمپلکس‌های مس (I) استفاده می‌شود ولی یون  $\text{F}^-$  کمتر به عنوان لیگاند به کار می‌رود. لیگاندهای  $\text{I}^-$  و  $\text{P}$  به سهولت یون  $\text{Cu}^{2+}$  را به گونه‌های  $\text{Cu}(\text{I})$  پایدار تبدیل می‌کند [۱۷]:



مس (I) کلرید بهترین ماده اولیه برای تهیه بیشتر کمپلکس‌های مس (I) است که در زیر چند فرآیند از این نوع دیده می‌شوند:



در تهیه  $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$  [۲۱] و  $[\text{Cu}_2(\text{tmen})_2(\text{CO})_{12}\text{Cl}](\text{BPh}_4)$  [۲۲] نیز از  $\text{CuCl}$  به عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود. در برخی حالتها مثل کمپلکس‌های آمیدو مس (I) به  $\text{CuCl}$  تبدیل می‌شود. بنابراین، بهترین ماده اولیه برای تهیه این کمپلکسها استفاده از  $\text{CuCl}_2$  در حضور  $\text{TMEDA}$ ،  $\text{N,N,N',N'}$ -tetramethylethylenediamine، با ماده اولیه  $\text{X}[\text{Cu}(\text{CNMe})_4]$  می‌توان کمپلکس‌هایی از مس (I)، مثل پیریدین، بی‌پیریدین، اتیلن دی‌آمین و... که حاوی لیگاندهای نیتروژن‌اند را تهیه کرد [۲۴، ۲۵] به عنوان مثال نمونه‌های زیر را می‌توان نام برد:

[۲۸]  $\text{Cu}_2(\text{L})^{2+}$ ، [۲۷]  $[\text{Cu}(\text{Pph}_2\text{Me})(\text{TT}[9]\text{OB})]\text{ClO}_4$  و [۲۶]  $[\text{Cu}(\text{Cod})_2]\text{ClO}_4$

### ۳- شیمی فضایی کمپلکس‌های مس (I)

آرایش الکترونی یون  $\text{Cu}^+$  به صورت  $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}$  است، بنابراین، دارای یک تقارن کروی است. کمپلکس‌های مس (I) براساس تعداد اتمهای مسی که در ساختار کمپلکس بکار رفته به دسته‌های منومر، دیمر، تریمر، پتاramer، هگزامر، اکتاامر، دودکامر و پلیمر طبقه‌بندی (1) می‌کنند.

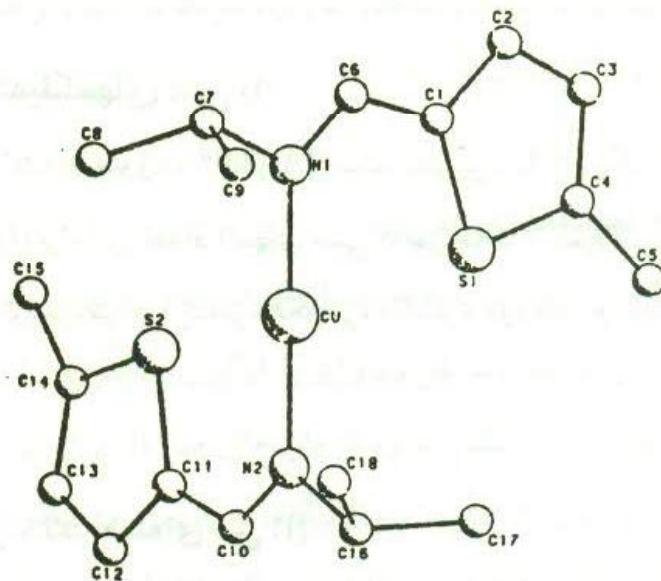
#### ۳-۱ کمپلکس‌های منومر یا تک هسته‌ای مس (I)

کمپلکس‌هایی که حاوی یک اتم مس (I) در ساختار مولکولی‌اند در این ردۀ قرار دارند. این کمپلکسها را می‌توان بر حسب عدد همارایی مس (I) به چهار گروه رده‌بندی کرد که عبارت‌اند از:

الف) کمپلکس‌هایی با عدد همارایی ۲

چند نمونه از این نوع کمپلکسها ساخته و شناسایی شده‌اند که یک نمونه از آن کمپلکس  $[\text{Cu}\{\text{NS2}\}_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)$  سیستم بلوری سه میل (تری کلینیک) و گروه فضایی  $\bar{P}\bar{I}$  متبلو ر می‌شود. یاخته یکه شامل یک زوج کمپلکس انانتیومر یعنی یک کاتیون با آرایش  $\Delta$  و کاتیون دیگری با آرایش  $\Lambda$  است. هیبریداسیون اتم فلز مرکزی  $\text{sp}^3$  است که اتمهای نیتروژن به طور خطی به هسته فلز همارا شده است (شکل ۱) [۲۹]. معمولاً حجمی بودن لیگاندها نیز باعث پایین آمدن عدد همارایی می‌شود.

۱- لازم به یادآوری است کمپلکس‌های دیمر، تریمر و... همیشه به عنوان کمپلکس‌های دو هسته‌ای، چهار هسته‌ای و... نیز تلقی می‌شوند ولی عکس قضیه ممکن است درست نباشد. یعنی، هر کمپلکس دو هسته‌ای، چهار هسته‌ای و... لزوماً کمپلکس‌های دیمر، تریمر و... محسوب نمی‌شوند.



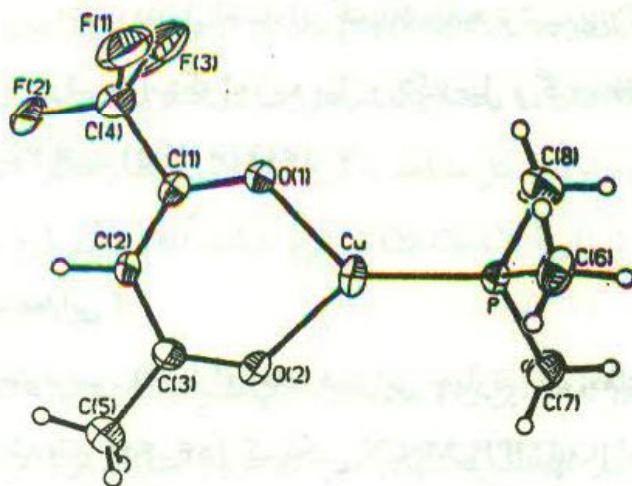
شکل ۱ ساختار مولکولی کاتیون  $[\text{Cu}\{\text{NS}_2\}_2]^+$ .

### ب) کمپلکس‌هایی با عدد همارایی ۳

کمپلکس‌های با عدد همارایی ۳ متداولتر از نوع (الف)‌اند [۴۰-۴۱]. یک سری از کمپلکس‌های  $\text{Cu}(\text{PMe}_3)\beta\text{-diketonate}$  که  $\beta$ -دی‌کتونات ( $\beta$ -diketonate)، لیگاندهای استونات، تری فلور و استیل استونات و هگزاfluoro استیل استونات از آن جمله‌اند، ساخته شده و به روش پراش سنجی پرتو X مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. کمپلکس  $\text{CuPMe}_3(\text{tfa})$  در سیستم بلوری راستگوشه (ارتورو-میک) و گروه فضایی  $\text{Pbca}$  متبلور می‌شود. ساختار مولکولی آنها در حالت جامد منomer و عدد همارایی مس (I) در این کمپلکسها ۳ است و به صورت مثلثی شکل می‌گیرند (شکل ۲) [۴۰].

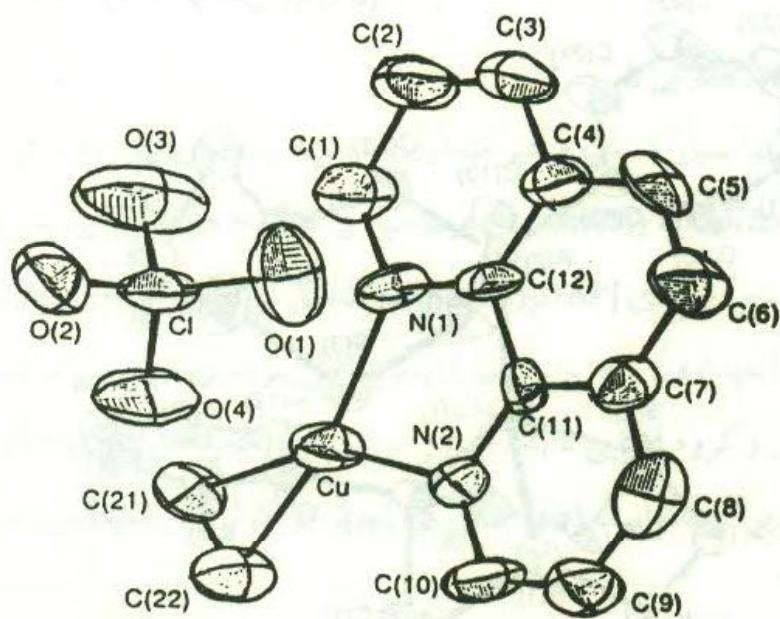
کمپلکس‌های مس (I) با الکینها نیز جزء این رده از کمپلکس‌های مس (I) قرار می‌گیرند.

سری دیگری از کمپلکسها با مشخصات  $(\text{R}=\text{H}, \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Et})[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{HC}\equiv\text{CR})]\text{ClO}_4$  ساخته شده‌اند که ساختارشان با استفاده از روش‌های پراش سنجی تک بلوری پرتو X شناسایی



شکل ۲ ساختار مولکولی کمپلکس  $(\text{tfa})\text{CuPMe}_3$

( $\text{tfa}$ ) = تری فلورواستیل استونات)

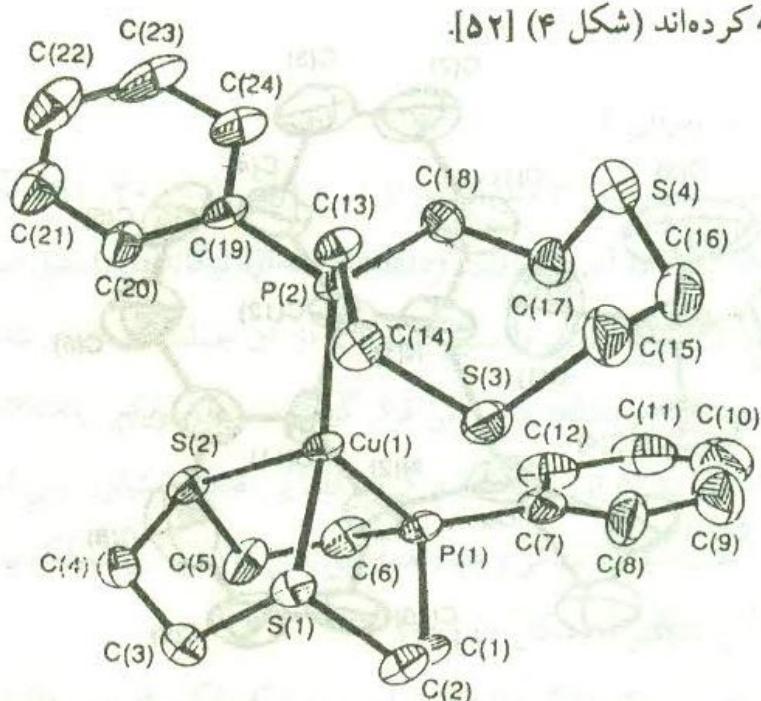


شکل ۳ ساختار مولکولی کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{CH}\equiv\text{CR})]\text{ClO}_4$

شده‌اند. هر اتم مس در هر سه کمپلکس به دو اتم نیتروژن از  $\text{10}\text{F}$ انترولین و یک مولکول الکین، در یک آرایش مثلثی متصل است. این کمپلکسها به ترتیب بی‌رنگ، زرد و زردند و سیستم بلوری آنها به ترتیب راستگوش، سه میل و تک میل و گروه فضایی آنها به ترتیب  $\text{P}\bar{\text{T}}$  و  $\text{P}2_1/\text{a}$  است (شکل ۳) [۴۱].

#### ج) کمپلکس‌هایی با عدد همارایی ۴

بیشتر کمپلکس‌های منومرس (I) دارای عدد همارایی چهارند. نمونه‌های زیادی از این نوع کمپلکسها شناخته شده‌اند [۴۲-۵۴]. کمپلکس  $[\text{CuL}_2]\text{PF}_6\cdot\text{MeCN}$  اخیراً تهیه و شناسایی شده است ( $\text{L} = \text{1}-\text{فنیل}-\text{۱}-\text{فسفا}-\text{۷}-\text{دی تیوسیکلونونان}$  است). این کمپلکس دارای سیستم بلوری سه میل است و در گروه فضایی  $\text{P}\bar{\text{T}}$  متبلور می‌شود. اتم مس دارای شکل هندسی چهار وجهی است به طوری که یک لیگاند سه دندانه‌ای و یک لیگاند یک دندانه‌ای اتم مس را احاطه کرده‌اند (شکل ۴) [۵۲].



شکل ۴ ساختار مولکولی کاتیون  $[\text{CuL}_2]^+$

در کمپلکس  $\text{dmpe}][\text{Cu}(\text{dmpe})_2][\text{Cu}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2]$  - بیس (دی متیل فسفینو)‌کاتیون است [کاتیون  $[\text{Cu}(\text{dmpe})_2]^+$ ] دارای آرایش چهار وجهی منحرف شده است. آنیون  $[\text{Cu}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2]^-$  در یاخته یکه به صورت دو کنفورمر متقابل (Eclipsed) و متباعد (Staggered) وجود دارد. شکل متباعد به گروه نقطه‌ای  $D_{3d}$  و شکل متقابل به گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$  تعلق دارد، زیرا، زاویه  $\text{Co}-\text{Cu}-\text{Co}$  در فرم متباعد  $180^\circ$  و در فرم متقابل کمتر از  $180^\circ$  است [۵۴، ۵۳].

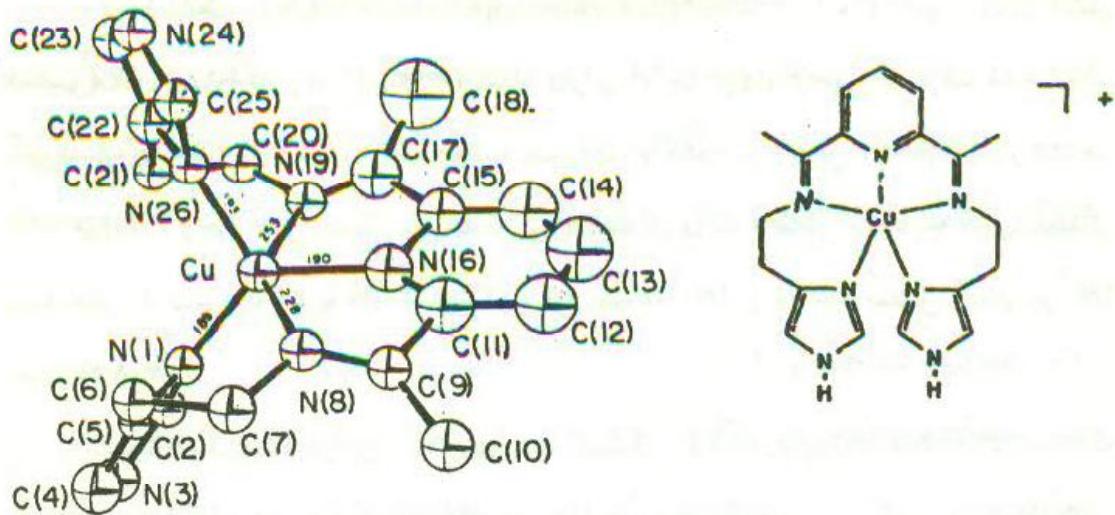
نمونه دیگری که در این رده جای دارد کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{TMEDA})_2][\text{CuCl}_2]$  است که به عنوان ماده اولیه در تهیه کمپلکس‌های مس (I) مورد استفاده قرار می‌گیرد. ساختار این کمپلکس به وسیله پراش پرتو X اخیراً مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۳]. فلز مرکزی کاتیون  $[\text{Cu}(\text{TMEDA})_2]^+$  دارای عدد همارایی چهار، و دارای آرایش چهار وجهی منحرف شده است. آنیون این کمپلکس  $[\text{CuCl}_2]^-$ ، خطی است و اتم مس در مرکز تقارن قرار دارد.

#### ۵- کمپلکس‌های با عدد همارایی ۵

این نوع کمپلکسها بسیار کمیاب و غیر متدائل‌اند. نمونه‌ای که در این رده جای دارد کاتیون  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{imidH})_2\text{DAP}]^+$  = هیستامین و DAP = دی استیل پیریدین است که با هم یک لیگاند پنج دندانه‌ای  $[(\text{imidH})_2\text{DAP}]$  را تشکیل می‌دهند، که نام آیوپاک آن ۲- ۶، ۲- پیس ۱- [۲- ایمیدازول - ۴ - ایل اتیل] ایمینو] اتیل پیریدین است. این ترکیب در سیستم بلوری تک میل و گروه فضایی  $P2_1/c$  مبتلور می‌شود. این کمپلکس دارای شکل هندسی دو هرمی مثلثی منحرف شده است [۵۵]. شکل ۵ ساختار مولکولی این کمپلکس را نشان می‌دهد.

#### ۳- ۲- کمپلکس‌های دو هسته‌ای مس (I)

کمپلکس‌های دو هسته‌ای مس (I) به طور وسیعی با هدف مشابه‌سازی جایگاه‌های فعال پروتئینهای مس، مثل هموسیانین و تیروزیناز، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۵۶]. بنابراین،



شکل ۵ ساختار مولکولی کاتیون  $[\text{Cu}(\text{imidH})_2\text{DAP}]^+$ .

مطالعه و بررسی ساختار بلوری و مولکولی این دسته از کمپلکسها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. افزون برآن، نظر به اینکه برهم کنش فلز - فلز در این دسته از کمپلکسها مس بیشتر به چشم می‌خورد نمونه‌های بیشتری در این مقاله مورد بررسی قرار می‌گیرد. این دسته از کمپلکسها مس (I) را می‌توان براساس عدد همارایی اتم مس به چهار گروه تقسیم کرد. ممکن است عده‌های همارایی هر دو اتم مس (I) در این کمپلکسها یکسان یا متفاوت باشند.

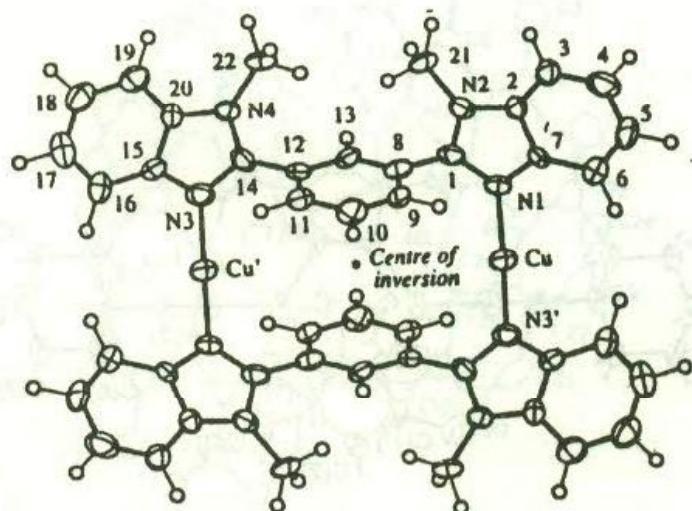
#### الف) کمپلکسها دو هسته‌ای دو همارایی

چند نمونه از این نوع کمپلکسها ساخته و شناسایی شده‌اند. [۴۲، ۵۷-۶۱] که در اینجا به سه نمونه اشاره می‌شود. ترکیب  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2](\text{ClO}_4)_2$  (L<sup>3</sup> = ۱، ۳- بیس (۱- متیل بنزاکیدازول - ۲- ایل) بنزن است) نمونه‌ای از این گروه است که ساختار پیچ نخورده دو

هسته‌ای دارد که اتمهای مس به طور خطی به وسیله یک گروه بنز ایمیدازول از هر لیگاند احاطه شده است. کمپلکس حاصل در سیستم بلوری راستگوش و گروه فضایی  $Pbca$  متبلور می‌شود (شکل ۶) [۵۹].

آنیون نمک سدیم ۲ - بنزیل آمینوپیریدین، BAP، با  $[Cu(TMEDA)_2][CuCl_2]$  در محلول THF، تشکیل کمپلکس دیمر  $[Cu(BAP)]_2 \cdot H_2O$  می‌دهد. ساختار مولکولی این کمپلکس اخیراً به وسیله پراش پرتو X مورد مطالعه قرار گرفته است. این کمپلکس در سیستم بلوری تک میل و گروه فضایی  $P2_1/c$  متبلور می‌شود. فاصله Cu-Cu بسیار کوتاه و برابر  $16(4558)$  Å است، که در نوع خود غیرعادی است (فاصله فلز - فلز در مس فلزی برابر  $256$  Å است) [۶۰].

آنیون نمک سدیم ۳ - دی فنیل تری آزن، DPT، با  $[Cu(TMEDA)_2][CuCl_2]$  در محلول THF تشکیل کمپلکس دیمر  $[Cu(DPT)]_2$  می‌دهد. ساختار مولکولی این کمپلکس اخیراً به وسیله پراش پرتو X مورد مطالعه قرار گرفته است. این کمپلکس در سیستم

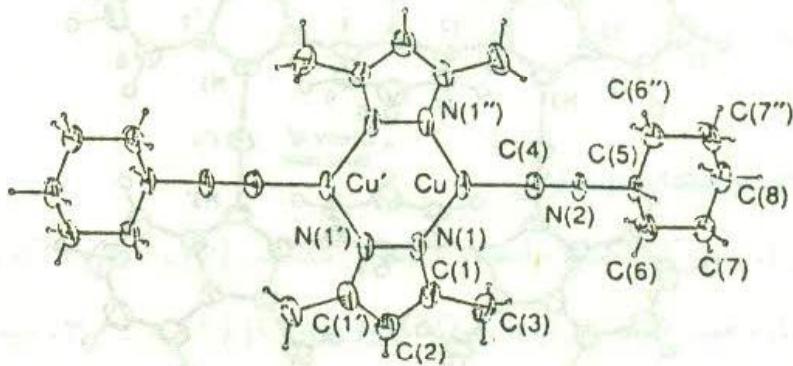


شکل ۶ ساختار مولکولی کاتیون  $[Cu_2(L^3)_2]^{2+}$

بلوری تک میل و گروه فضایی  $C2/c$  متبلور می‌شود و فاصله  $Cu-Cu$  برابر  $\text{\AA}$  (۲۴۴۷) است، که در نوع خود غیرعادی و به طور قابل ملاحظه‌ای کوتاه است [۶۱].

### ب) کمپلکس‌های دو هسته‌ای سه همارایی

نمونه‌های زیادی از این نوع کمپلکسها تهیه و شناسایی شده‌اند [۶۲-۶۷] که در اینجا فقط با یک نمونه از آنها آشنا می‌شویم. کمپلکس  $[\text{Cu}(3,5\text{Me}_2\text{-Pz})(\text{CNR})_2]$  (سیکلوهگزیل  $R = \text{C}_5\text{H}_5$ - دی متیل پیرازولات =  $3,5\text{Me}_2\text{Pz}$ ) در این گروه قرار دارد و در سیستم بلوری تک میل و گروه فضایی  $C2/m$  متبلور می‌شود. فاصله  $Cu-Cu$  در این کمپلکس دیمر  $\text{\AA}$  (۵۵۸-۳۵۵) است. عدد همارایی اتمهای مس در آن، ۳ و آرایش اتمهای مس مثلثی است. در این کمپلکس دو لیگاند  $\text{C}_5\text{H}_5\text{-Pz}$  - دی متیل پیرازولات، به صورت پل بین دوفلز قرار گرفته و یک لیگاند سیکلوهگزیل ایزوپیتانید به طور انتهایی به هر اتم مس پیوند خورده است. شکل ۷ ساختار مولکولی این کمپلکس را نشان می‌دهد [۶۷].

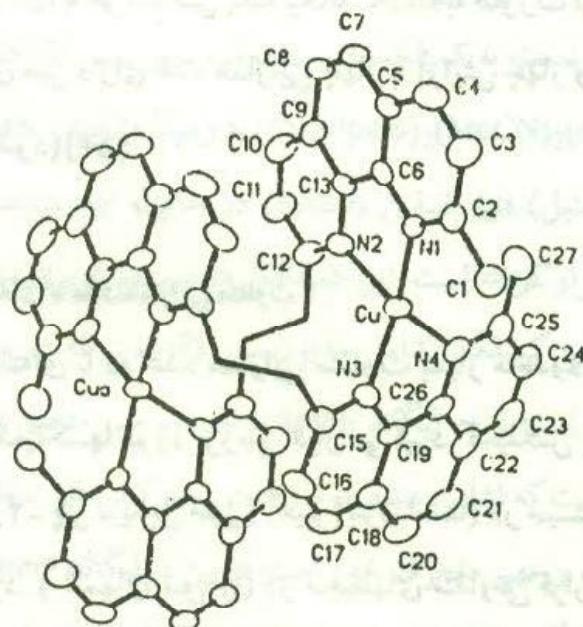


شکل ۷ ساختار مولکولی کمپلکس  $[\text{Cu}(3,5\text{Me}_2\text{-Pz})(\text{CNR})_2]$ .

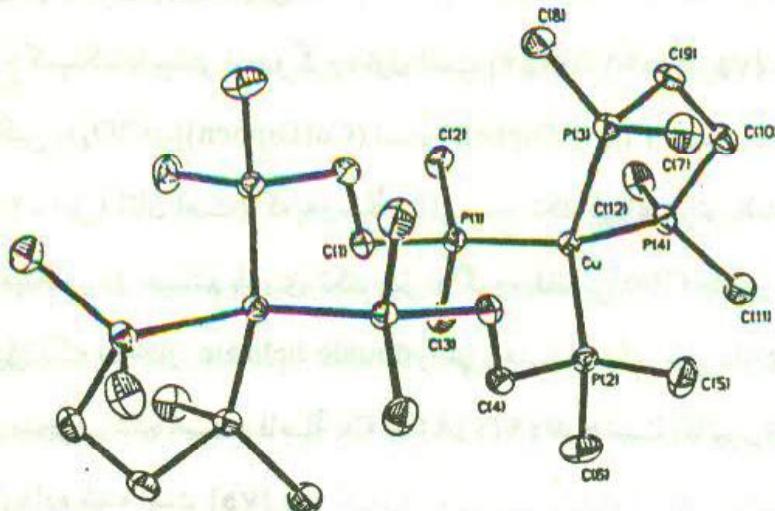
## ج) کمپلکس‌های دو هسته‌ای چهار همارایی

تعداد این نوع کمپلکسها بیشتر از دو گروه اول است [۵۴، ۶۵، ۶۶، ۶۸، ۷۵-۷۵]. نمونه‌ای از این گروه، کمپلکس  $\text{Cu}(\text{Diphen})_2\text{ClO}_4$  است (Diphen) =  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$  (۱-متیل-۱۰-فناترولین-۲-ایل) اتان است) که به وسیله پراش سنج تک بلوری پرتو X، شناسایی شده است. این کمپلکس در سیستم بلوری تک میل و گروه فضایی  $\text{C}_{2}/\text{C}$  متبلور می‌شود. این ترکیب تشکیل یک ساختار double-helicate را می‌دهد و اتمهای مس دارای شکل هندسی چهار وجهی منحرف شده است و فاصله  $\text{Cu}-\text{Cu}$   $7.29(1)\text{\AA}$  است. کاتیون این کمپلکس در شکل ۸ نشان داده شده است [۷۵].

کمپلکس دیمر چهار همارایی  $[\text{Cu}(\text{dmpe})_2](\text{BF}_4)_2$  کمپلکس دیگری است که در سیستم بلوری سه میل و گروه فضایی  $\text{P}\bar{1}$  متبلور می‌شود. در ساختار این کمپلکس، دو گروه



شکل ۸ ساختار مولکولی کاتیون ( $[\text{Cu}(\text{Diphen})_2]^{2+}$ )

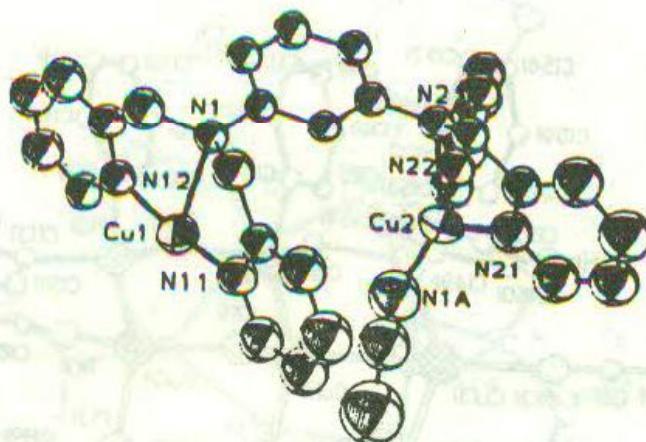


شکل ۹ ساختار مولکولی کاتیون  $[Cu(dmpe)]_2^{2+}$ . اتمهای هیدروژن برای سادگی حذف شده‌اند.

لیگاند dmpe به صورت پل بین اتمهای مس (I) تشکیل حلقه ۱۰ عضوی  $Cu_2P_4C_4$  را می‌دهد، و افزون بر آن، به هر اتم مس یک لیگاند dmpe به صورت لیگاند دو دندانه‌ای متصل شده است، و اتمهای مس دارای عدد همارایی چهار با آرایش چهار وجهی منحرف شده است (به شکل ۹ رجوع شود) [۵۴].

#### د) کمپلکس‌های دو هسته‌ای با عدد همارایی متفاوت

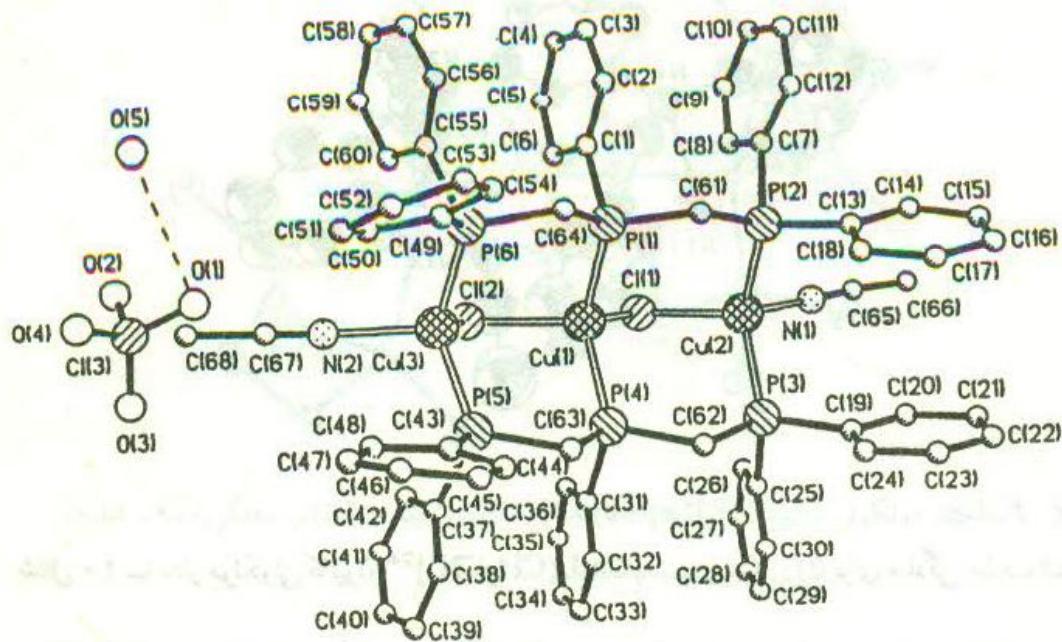
کمپلکس‌های دو هسته‌ای با دو عدد همارایی متفاوت بسیار محدودند [۶۲ و ۷۶]. در اینجا یک نمونه از این کمپلکسها مورد بررسی قرار می‌گیرد. کمپلکس  $Cu_2L(CH_3CN)(PF_6)_2$  (L = ۱، ۳-بیس (۲-یدیل متیل) آمینو] بنزن است) در سیستم سه میل و گروه فضایی  $P\bar{1}$  متبلور می‌شود. و اتمهای مس (I) در محیط‌های متفاوتی قرار دارند، زیرا استونیتریل فقط به یکی از محلهای مس متصل شده است. در این کمپلکس  $Cu_1$  دو همارا و  $Cu_2$  سه همارا است. فواصل  $Cu_1-N_1$  و  $Cu_2-N_2$  طویل و برهم کنش مس - نیتروژن کم است [۷۶]. ساختار مولکولی کاتیون این کمپلکس در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۱۰ ساختار مولکولی کاتیون  $[Cu_2L(CH_3CN)]^{2+}$  اتمهای هیدروژن برای سادگی حذف شده‌اند.

### ۳-۳-۳ کمپلکس‌های سه هسته‌ای مس (I)

این نمونه از کمپلکسها نسبت به کمپلکس‌های مونومرودیمر مس (I) کمیابترند [۷۷-۸۳]. کمپلکس  $[Cu_3(dpmp)_2(MeCN)_2(\mu-X)_2]ClO_4$  (I) با وسیله واکنش  $CuX$  (X = Cl یا I) با بیس (دی فنیل فسفینو متیل) فنیل فسفین (dpmp) در متانول تهیه شده، و به وسیله پراش پرتو X مورد مطالعه قرار گرفته است. این کمپلکس در سیستم بلوری سه‌میل و گروه فضایی  $\bar{P}1$  متبلور می‌شود. این کمپلکس شامل سه یون مس (I) است که دو یون کلرید بین آنها به صورت پل قرار گرفته است و هر لیگاند dpmp به سه اتم مس متصل است. میانگین فاصله  $Cu-Cu$  برابر  $2.4\text{\AA}$  است که نشان دهنده عدم وجود برهمنکش فلز - فلز است. یونهای مس (I) دارای ساختار چهار وجهی منحرف شده است که بین دو لیگاند dpmp به صورت پل قرار گرفته است. گروههای لیگاند MeCN به اتمهای (2)  $Cu(2)$  و (3)  $Cu(3)$  متصل شده است و در نتیجه اتمهای (2)  $Cu(2)$  و (3)  $Cu(3)$  موضع یکسانی دارند. بنابراین، علیرغم عدد همارایی چهار برای هر سه اتم مس، موضع (I)  $Cu(1)$  با موضع (2)  $Cu(2)$  و (3)  $Cu(3)$  متفاوت است (شکل ۱۱) [۸۲].



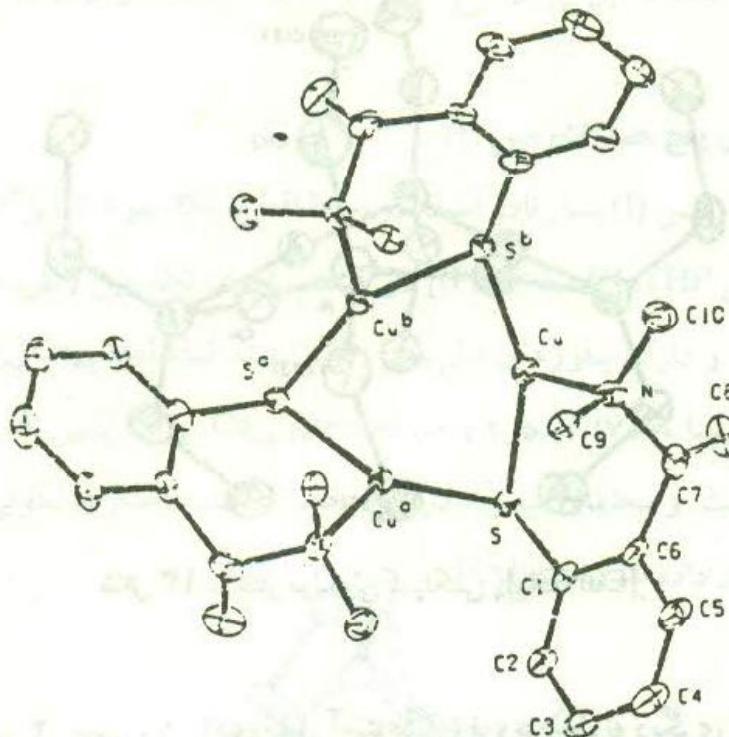
شکل ۱۱ ساختار مولکولی کمپلکس  $[\text{Cu}_3(\text{dpmp})_2(\text{MeCN})_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{ClO}_4$

نمونه دیگری از کمپلکس سه هسته‌ای که به صورت تریمر است، کمپلکس  $[\text{CuSC}_6\text{H}_4(\text{R-CH}(\text{Me})\text{NMMe}_2)-2]_3 \cdot \text{THF}$  است که عدد همارایی اتمهای مس (I) سه و نسبت فلز به لیگاند ۱:۱ است. ساختار مولکولی این کمپلکس به وسیله پراش پرتو X مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. فاصله  $\text{Cu}-\text{Cu}$  در این کمپلکس برابر  $2.828 \text{\AA}$  است.

شکل ۱۲ ساختار مولکولی این کمپلکس را نشان می‌دهد [۸۳].

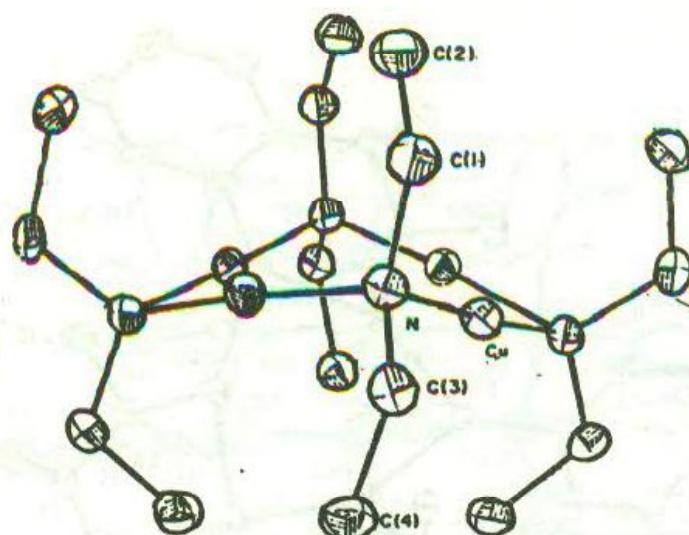
### ۴-۳-کمپلکسهای چهار هسته‌ای مس (I)

این نمونه از کمپلکسها مانند کمپلکسهای دیمر مس (I) بسیار متداول‌اند [۷۹، ۸۴، ۹۵]. در اینجا به چند نمونه از کمپلکسهای چهار هسته‌ای که به صورت تترامرن اشاره می‌شود.

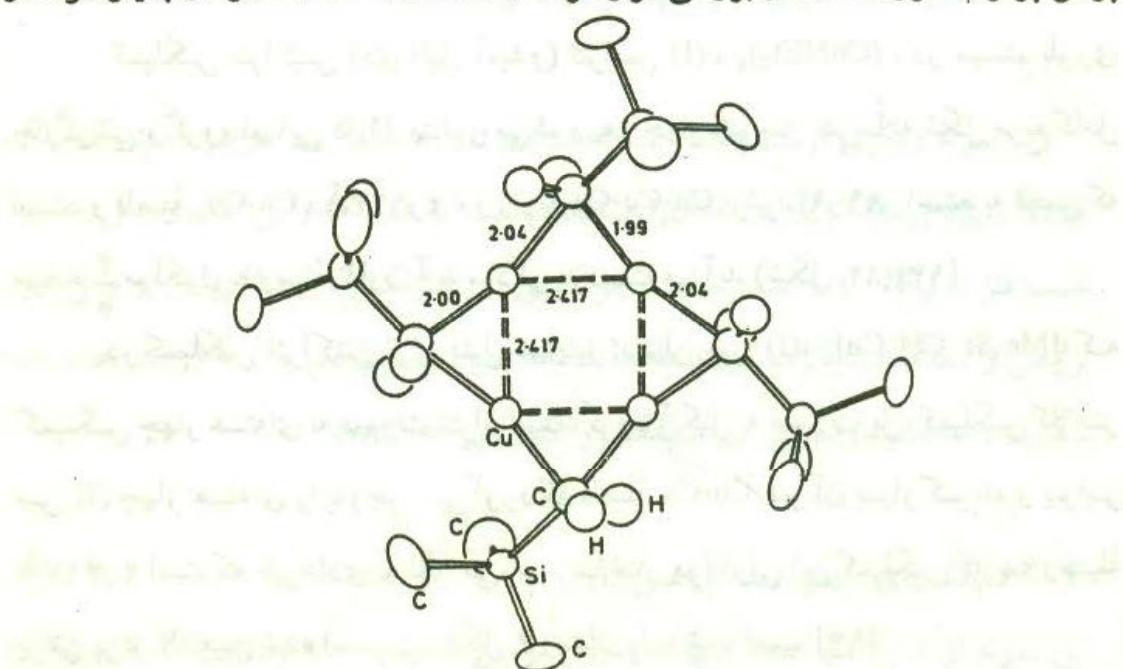
شکل ۱۲  $[\text{CuSC}_6\text{H}_4(\text{R}-\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2) - 2]_3 \cdot \text{THF}$ 

کمپلکس تراکیس (دی اتیل آمیدو) ترامس ( $\text{CuNEt}_2)_4$ ، در سیستم بلوری چارگوشی و گروه فضایی  $I4_1/a$  متبادر می‌شود. هر چهار اتم مس تقریباً به شکل مربع کامل است، و فاصله  $\text{Cu}-\text{Cu}$ ،  $2.664\text{\AA}$ ، و زاویه  $\text{Cu}-\text{Cu}-\text{Cu}$  برابر  $89.9^\circ$  است، به قسمی که موضع  $\frac{3}{4}$  مولکول به وسیله تقارن  $\bar{4}$  به سادگی به دست می‌آید (شکل ۱۳) [۹۳].

در کمپلکس تراکیس تری متیل سایلیل متیلن مس ( $\text{I})_4 [\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cu}]_4$ ، که کمپلکس چهار هسته‌ای به صورت تترامراست، گروه آلکیل به صورت پل، کمپلکس کلاستر مس ( $\text{I}$ ) چهار هسته‌ای را به وجود می‌آورد که فاصله  $\text{Cu}-\text{Cu}$  در آن بسیار کوتاه و برابر  $2.417\text{\AA}$  است که غیرعادی به نظر می‌رسد. ساختار مولکولی این کمپلکس که به وسیله پراش پرتو  $X$  تعیین شده است، در شکل ۱۴ نشان داده شده است [۹۴].

شکل ۱۳ ساختار مولکولی کمپلکس  $[\text{CuNEt}_2]_4$ 

کمپلکس ۲ - مس - ۱ - (دی متیل آمینو متیل) فروسن نمونه دیگری از کمپلکس مس (I) چهار هسته‌ای است که به صورت تترامر موجود است، و ساختار مولکولی آن به وسیله پوش پرتو X مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. فاصله Cu-Cu در آن بسیار کوتاه و

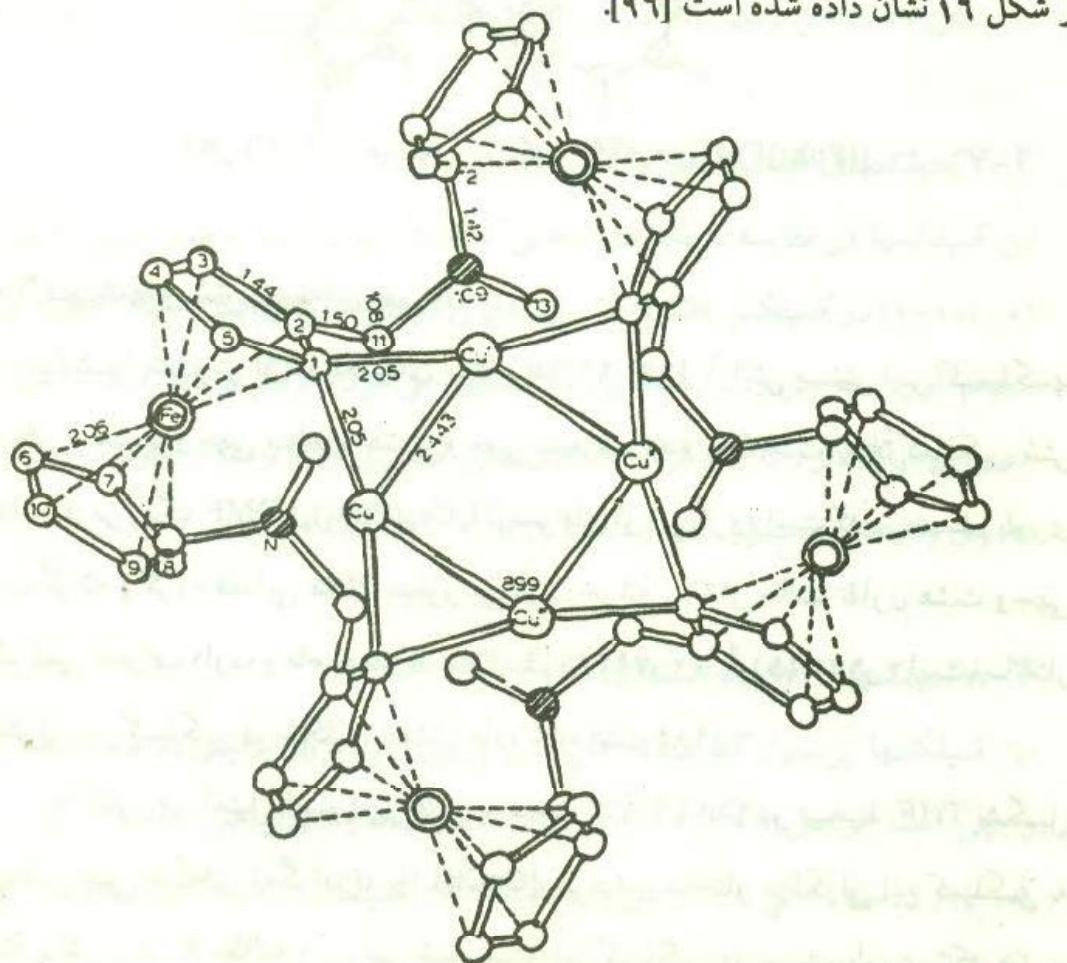
شکل ۱۴ ساختار مولکولی کمپلکس  $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cu}]_4$ . هیدروژنهای متیلن برای سادگی نشان داده نشده است.

برابر  $\text{\AA}$  ۴۴۳ ر ۲ است که این نیز در نوع خود غیرعادی است (شکل ۱۵) [۹۵].

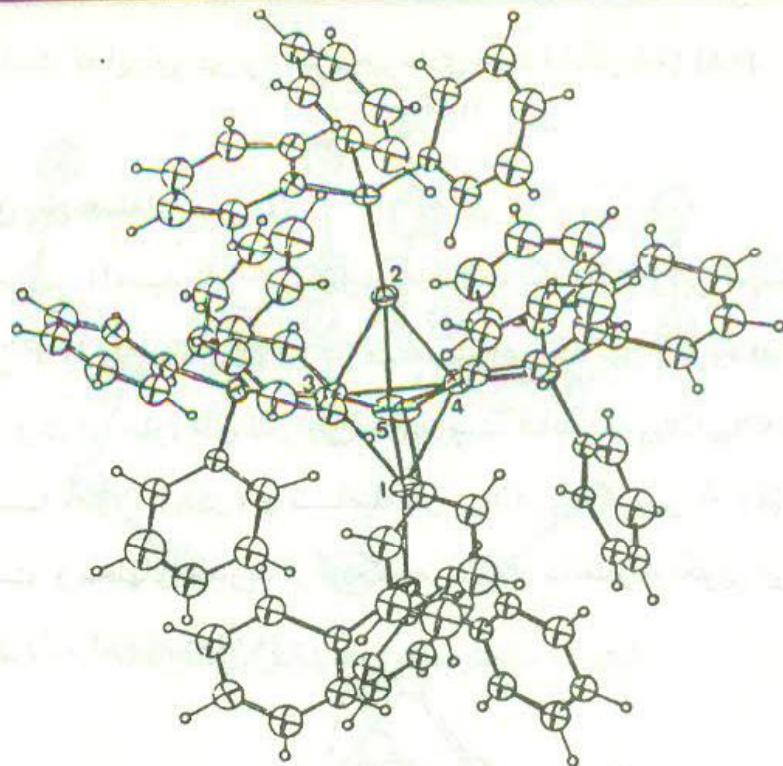
### ۳-۵- کمپلکس‌های پنج هسته‌ای مس (I)

کمپلکس‌های پتامر مس (I) بسیار نادر است. در اینجا فقط به یک نمونه از این کمپلکسها اشاره می‌شود. کمپلکس  $[\text{Pph}_3 \cdot \text{CuH}]_5 \cdot \text{THF}$  در سیستم بلوری تک میل و گروه فضایی  $P2_1/c$  متبلور می‌شود و دارای بلورهای نارنجی رنگ است. فاصله‌ها  $\text{Cu}_{\text{ex}}\text{-}\text{Cu}_{\text{eq}}$  در گستره  $2493(8)\text{\AA}$  و  $2582(7)\text{\AA}$  تا  $2431(7)\text{\AA}$  و فاصله‌های  $\text{Cu}_{\text{eq}}\cdots\text{Cu}_{\text{eq}}$  بین  $2608(7)\text{\AA}$  و  $2622(7)\text{\AA}$  است و محله‌ای هیدرید در آن مشخص نیست. ساختار مولکولی این کمپلکس

در شکل ۱۶ نشان داده شده است [۹۶].



شکل ۱۵ ساختار مولکولی کمپلکس ۲-مس-۱- (دی متیل آمینو متیل) فروسن.

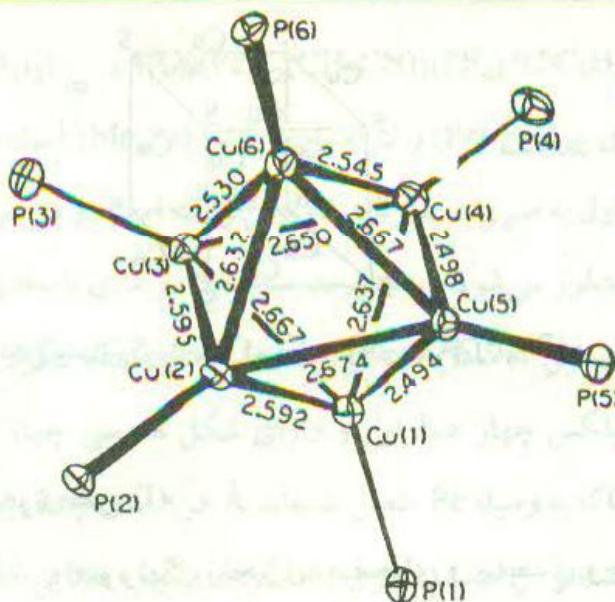


شکل ۱۶ ساختار مولکولی کمپلکس  $[(\text{PPh}_3)\text{CuH}]_5 \cdot \text{THF}$ .

### ۳-۶-کمپلکس‌های شش هسته‌ای مس (I)

این کمپلکسها متداولتر از کمپلکس‌های پستامرند [۹۶-۹۹]. آرایش بیشتر این کمپلکسها نزدیک به هشت وجهی منظم یا هشت وجهی منحرف شده  $\text{Cu}_6$  است. مثلاً کمپلکس شش هسته‌ای قرمز رنگ  $[\text{H}_6\text{Cu}_6(\text{PPh}_3)_6]\cdot\text{DMF}$  نمونه‌ای از این گروه است که در سیستم بلوری راست گوش و گروه فضایی  $\text{Pbca}$  مبتلور می‌شود. خوشة  $\text{Cu}_6$  از حالت تقارن هشت وجهی منظم کمی انحراف دارد، و فاصله‌های  $\text{Cu}-\text{Cu}$ ،  $\text{Cu}(5)-\text{Cu}(5)$   $2.494 \pm 0.005$  Å تا  $2.674 \pm 0.002$  Å است. ساختار مولکولی این کمپلکس در شکل ۱۷ نشان داده شده است [۹۸].

واکنش ۲ - (متیل آمینو) پیریدین به نسبت ۱:۱ با  $\text{CuCl}$  در محیط THF تشکیل کمپلکس شش هسته‌ای ( $\text{HgZamer}$ )<sub>6</sub> $[\text{CuCl}(\text{L})_6]$  می‌دهد. ساختار مولکولی این کمپلکس به وسیله پراش پرتو X مطالعه و بررسی شده است. این کمپلکس در سیستم بلوری تک میل و گروه فضایی  $\text{P}2_1/\text{n}$  مبتلور می‌شود و فاصله  $\text{Cu}(2)-\text{Cu}(3)$   $2.682 \pm 0.002$  Å برابر است [۹۹].



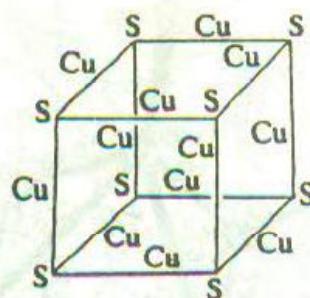
شکل ۱۷ ساختار مولکولی کلاستر  $\text{H}_6\text{Cu}_6(\text{Pph}_3)_6$  همراه با فواصل مس - مس بر حسب Å.

### ۷-۳ کمپلکس‌های هشت‌هسته‌ای مس (I)

این کمپلکسها در مقایسه با سایر نمونه‌هایی که قبلاً به آن اشاره شد بسیار کمیاب‌اند [۱۰۱، ۱۰۰] در کمپلکس  $[\text{Cu}_2\text{S}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{-I} \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  که در سیستم بلوری سه میل و گروه فضایی  $\bar{P}\bar{I}$  متبلور می‌شود، مولکول یک هسته با حلقة هشت عضوی  $\text{Cu}_4\text{S}_4$  دارد که به وسیله حلقه‌های شش عضوی  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{CS}$ ،  $\text{Cu}_3\text{S}_3$  و حلقة پنج عضوی  $\text{CuS}_2\text{C}_2$  محصور شده است [۱۰۱].

### ۸-۳ کمپلکس‌های دوازده هسته‌ای مس (I)

این کمپلکسها نیز بسیار کمیاب‌اند. کمپلکس  $(\text{ph}_4\text{P})_4[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]$  دارای ساختار مکعبی هشت وجهی است. فواصل  $\text{Cu} - \text{Cu}$  از  $2.774\text{\AA}$  تا  $2.981\text{\AA}$  و فواصل  $\text{Cu-S}$  از  $2.156\text{\AA}$  تا  $2.179\text{\AA}$  است. شکل ۱۸ آرایش واحد  $\text{Cu}_{12}\text{S}_8$  از کمپلکس  $(\text{ph}_4\text{P})_4[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]$  را در یاخته یکه نشان می‌دهد [۱۰۲].

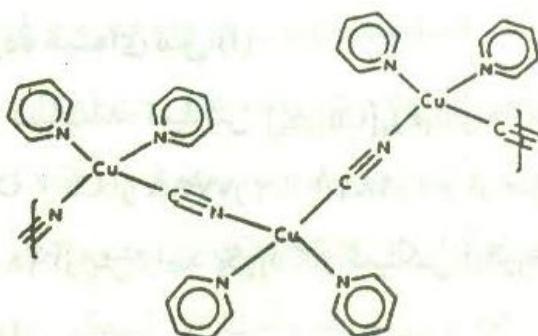


شکل ۱۸ آرایش واحد  $\text{Cu}_{12}\text{S}_8$  از کمپلکس  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]$  در یاخته یکه.

### ۳-۹ کمپلکس‌های پلیمری مس (I)

این کمپلکسها می‌توانند به صورتهای زنجیری، صفحه‌ای و سه‌بعدی وجود داشته باشند. در اینجا تعدادی از این نوع کمپلکسها معرفی می‌شود [۱۰۳-۱۰۷].

ترکیب پلی [آیس (پیریدین - N) مس (I) مس - سیانو -  $\mu$ ]<sub>2</sub>،  $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{Py})_2]$  به صورت دو زنجیر پلیمر مجزا متبلور می‌شود. زنجیرها به وسیله گروههای -CN- زیاد می‌شوند به طوری که پیوند -N- و پیوند -C- به مراکز  $\text{Cu}^{\text{I}}$  متصل می‌شود. هر  $\text{Cu}$  به دو پیریدین، اتم N از یک CN، و اتم C از CN دیگر متصل است. همارایی اتم مس چهار وجهی منحرف شده است. این کمپلکس به صورت زنجیرهای پلیمری  $[-\text{Cu}(\text{Py})_2-\text{N}-\text{C}-(\text{CuPy})_2-\text{N}-\text{C}-]$  وجود دارد، و در سیستم بلوری تک میل و گروه فضایی Cc متبلور می‌شود. شکل ۱۹ ساختار مولکولی این کمپلکس را نشان می‌دهد [۱۰۵].



شکل ۱۹ ساختار مولکولی کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{Py})_2]_2$

دو پلیمر  $\infty$  دو پلیمر  $\infty$   $\{[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{Pz})_3\text{ClO}_4]_2\}$  و  $\infty$   $\{[\text{Cu}(\text{Pz})_{3/2}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)\cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\}$  است، نمونه‌های دیگری از که حاوی لیگاند‌های پیرازین (Pz) و تراامتیل پیرازین ( $\text{Me}_4\text{Pz}$ ) است، نمونه‌های دیگری از این گروه‌اند. پلیمر اول به صورت بلورهای نارنجی رنگ است، و در سیستم بلوری سه میل و گروه فضایی  $\text{P}\bar{1}$  متبلور می‌شود و به صورت صفحات دوبعدی نامحدود کاتیونی است که از واحدهای ۶ هسته‌ای مس به شکل صندلی ( شبیه ساختار سیکلوهگزان ) تشکیل شده است. اتمهای مس در کمپلکس چهار همارایی و دارای شکل هندسی چهار وجهی منحرف شده است. فاصله  $\text{Cu}-\text{Cu}$  که به وسیله  $\text{Pz}$  متصل شده‌اند  $\text{\AA}$  ۸.۶ است [۱۰۶]. پلیمر دوم به صورت بلورهای بی‌رنگ است و در سیستم بلوری راستگوش و گروه فضایی  $\text{Pbcn}$  متبلور می‌شود و به صورت یک پلیمر زنجیری خطی کاتیونی است. قابل توجه این که دو اتم مس دارای دو شکل هندسی متفاوت است؛ یکی از اتمهای مس سه همارا و دارای ساختار مثلثی است و اتم دیگر دو همارا و دارای ساختار کاملاً خطی است [۱۰۷].

کمپلکس پلیمر دیگر،  $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$  است که بی‌رنگ و به صورت صفحات نامنظم است. این ترکیب در گروه فضایی  $\text{Pmm}2$  متبلور می‌شود.  $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$  جامد شامل لاشهای کلرید- پل شده است و اتم مس (I) تقریباً به صورت چهار وجهی همارا شده‌اند. تشکیل لاشه از طریق ترکیب حلقه‌های کلرید مس (I) ۶ عضوی به صورت صندلی صورت می‌گیرد [۱۰۷]. افزون بر کمپلکس‌های مس (I) یاد شده در بالا، کمپلکس‌های دو هسته‌ای دیگری، که شامل (I) و  $\text{Cu}(\text{II})$  است، نیز تهیه و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که نقش اساسی در فرآیندهای انتقال الکترون در سیستمهای بیولوژیکی بازی می‌کنند [۱۰۸-۱۱۱]. ضمناً کمپلکس‌های چند هسته‌ای که شامل هسته‌های متفاوت و به صورت کمپلکس‌های خوش‌ای هستند، نیز تهیه و مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته‌اند که در این مقاله نمی‌گنجد [۱۱۲-۱۱۵].

#### ۴- نتیجه‌گیری

ترکیبات مس (I) دیامغناطیس‌اند و جز در مواردی که رنگ آنها ناشی از آنیون و یا انتقال بار

است، بی‌رنگ‌اند. شیمی فضایی ترکیبات مس (I) در مقایسه با ترکیبات مس (II) پیچیده‌ترند. ساختار این ترکیبات در مقایسه با ترکیبات مس (II) از تنوع بیشتری برخوردارند. بیشتر ترکیبات مس (I) در اثر اکسایش به ترکیبات مس (II) تبدیل می‌شوند، و تبدیل آنها به ترکیبات مس (III)، در اثر اکسایش بیشتر، به سختی صورت می‌گیرد. شیمی ترکیبات مس (III) مانند شیمی ترکیبات مس (I) نیز نقش مهمی در زیست‌شناسی دارند.

کمپلکس‌های تک، دو، ... و چند هسته‌ای، کمپلکس‌های منومر، دیمر، ... و پلیمر از جمله ساختارهایی‌اند که برای ترکیبات مس (I) شناخته شده‌اند. عدد همارایی مس در این ترکیبات دو، سه، چهار و پنج است. خواص کاتالیزوری ترکیبات مس (I) بسیار مهم است. اکسایش بی‌اندازه سریع کمپلکس‌های مس (I) در هوای خوبی شناسایی شده است، و احتمالاً در آغاز از طریق یک کمپلکس اکسیژن انجام می‌شود. در این مورد مولکول  $O_2$  به عنوان پذیرنده الکترون عمل می‌کند. کمپلکس‌های مس (I) به دلیل نقش مهمی که در سیستمهای طبیعی، به ویژه وظایف بیولوژیکی آنها در برخی از پروتئینها دارند از دیرباز مورد توجه شیمی‌دانان و بیوشیمی‌دانان بوده است.

لیگاندهای کی‌لیت‌آنیونی سه مرکزی توانایی قابل ملاحظه‌ای در تشکیل ترکیبات دیمر، تترامرو... با فلزات واسطه و غیر واسطه با فاصله کوتاه فلز - فلز دارند. در مورد کمپلکس‌های مس (I) دیمر، تترامرو و هگزامر فاصله کوتاه Cu-Cu چشم‌گیر است. فاصله کوتاه Cu-Cu در این ترکیبات از  $2.38 \text{ \AA}$  (فاصله Cu-Cu در مس فلزی برابر  $2.56 \text{ \AA}$  است) تا  $2.80 \text{ \AA}$ ، این سوال را پیش می‌آورد که باید پیوند فلز - فلز در این نوع ترکیبات وجود داشته باشد. از طرفی حالت اکسایش مس (I) با آرایش الکترونی<sup>10</sup> امکان تشکیل چنین پیوندی را نمی‌دهد. از این نقطه نظر، محاسبات اوریتال مولکولی برای چندین سیستم انجام گرفته است و نتایج حاصل نشان می‌دهد که احتمال پیوند مستقیم Cu-Cu بسیار ضعیف و قابل چشم‌پوشی است، و تنها آثار متقابل شدید فلز - فلز به دلیل شکل هندسی لیگاندهای پلساز در کمپلکس‌های مس (I) حکم‌فرمای است [۱۱۶ و ۱۱۷].

## مراجع

- 1- Nasir, M.S., Cohen, B.I., and Karlin, K.D.(1992) *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2482-2494.
- 2- *Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives*, eds. Karlin, K.D. Zubieta, J. (1983) Adenine Press: Guilderland, NY.
- 3- *Biological and Inorganic Copper Chemistry*, eds. Karlin, K.D., and Zubieta, J. (1986) Adenine, Press: Guilderland, NY, Vol 1
- 4- Hay, A.S., Blanchard, H.F., Endres, G.F., and Eustance, J.W.(1959) *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6335.
- 5- Endres, G.F., Hay. A.S., and Eustance, J.W.(1963) *J. Org. Chem.* **28**, 1300.
- 6- Hay, A.S.(1967) *Adv. Polym. Sci.* **4**, 496
- 7- Hay, A.S.(1976) *Polym. Eng. Sci.* **16**, 1.
- 8- Hay, A.S., Shenian, P., Gowan, A.C., Erhardt, P.F., Haff, W.R., and Therberg, J.E.(1969) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience: New York, P 92.
- 9- Finkbeiner, H.L., Hay, A.S., and White, D.M. (1977) Polymerization by Oxidative coupling In *Polymerization Processes*, eds. Schildknecht, C.E., and Skeist,I., Wiley-Interscience: New York, P 537.
- 10- Vogler, A., and Kunkely, H. (1986) *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7211.
- 11- Vogler, A., and Kunkely, H. (1990) *Comments Inorg. Chem.* **9**(3-4), 201-220.
- 12- Hardt, H.D., and Pierre, A. (1977) *Inorg. Chim. Acta.* **25**, L59.
- 13- Hardt, H.D., and Pierre, A. (1973) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **407**, 107.
- 14- De Ahna, H.D., and Hardt, H.D. (1972) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **387**, 61.
- 15- Henary, M., and Zink, J.I. (1989) *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7409.
- 16- Aghabozorg, H., and Gambarotta, S. (1993) "First International Congress of Chemistry and Chemical Engineering"
- 17- Jardine, F.J. (1975) *Adv. Inorg. Chem., Radiochem.* **17**, 115.
- 18- Dahrenbourg, D.J., Chao, C.S., Reibenspies, J.H., and Bischoff, C.J. (1990) *Inorg. Chem.* **29**, 2153-2157.
- 19- Trofimenko, S., Calabrese, J. C., and Thompson, J.S. (1987) *Inorg. Chem.*, **26**, 1507-1514.
- 20- Mealli, C., Arcus, C.S., Wilkinson, J.L., Marks, T.J., and Ibers, J.A. (1976) *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 711-718.
- 21- Backen, W., and Vestin, R.(1979) *Acta. Chem. Scand., Ser. A.* **A33**, 85.

- 22- Pasquali, M., Floriani, C., and Manfredotti, A.G. (1981) *Inorg. Chem.* **20**, 3382-3388.
- 23- Aghabozorg, H., Ready For Publication.
- 24- Keller, R.N., and Wycoff, H.D. (1946) *Inorg. Synth.* **2**, 1.
- 25- Kaufman, G.B., and Pinnell, R.P. (1960) *Inorg. Synth.* **6**, 3.
- 26- Munakata, M., Kitagawa, S., Shimono, H., and Masuda, H. (1991) *Inorg. Chem.* **30**, 2610-2614.
- 27- de Groot, B., Giesbrecht, G.R., Loeb, S.J., and Shimizu, G.K.H. (1991) *Inorg. Chem.* **30**, 177-182.
- 28- Sorrell, T.N., Vankai, V.A., and Garrity, M.L. (1991) *Inorg. Chem.* **30**, 207-210.
- 29- Modder, J.F., Ernsting, J.M., Vrieze, K., de Wit, M., Stam, C.H., and Vankoten, G. (1991) *Inorg. Chem.* **30**, 1208-1214.
- 30- Karlin, K.D. (1992) *Inorg. Chem.* **31**, 1436-1451.
- 31- Sanyal, I., Tahir, M.M., Nasir, M.S., Ghosh, P., Cohen, B.I., Gultneh, Y., Cruuse, R.W., Farooq, A., Karlin, K.D., Liu, S., and Zubieta, J. (1992) *Inorg. Chem.* **31**, 4322-4332.
- 32- Block, E., Okai, G.O., Kang, H., and Zubieta, J.A. (1991) *Inorg. Chim. Acta* **187**, 59-65.
- 33- Shin, H.K., Smith, M.J.H., Kodas, T.T., and Rheingold, A.L. (1992) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 217-219.
- 34- Ozutsumi, K., and Kawashima, T., *Polyhedron* (1992) **11**, 169-175.
- 35- Kitagawa, S., Tanimura, T., and Munakata, M. (1989) *Abstr. 39th Symp. Coordination Chemistry of Japan*, P 191, Mito, Japan.
- 36- Chi, K.M., Shin, H.K., Smith, M.J.H., Kodas, T.T., and Duesler, E.M. (1991) *Inorg. Chem.* **30**, 4293-4294.
- 37- Karagiannidis, P., Hadjikakou, S.K., and Papadopoulos, N. (1992) *Polyhedron*, **11**, 2947-2949.
- 38- Jedrzejas, M.J., Martuch, R.A., Towns, R.L.R., Baker, R.J., Duraj, S.A., and Hepp, A.F. (1993) *Acta Cryst. C49*, 536-538.
- 39- Becker, B., Wojnowski, W., Peters, K., Peters, E.M., VonSchnering, H.G. (1992) *Polyhedron*, **11**, 613-616.
- 40- Shin, H.K., Smith, M.J.H., and Duesler, E.N. (1991) *Polyhedron*, **10**, 645-647.
- 41- Munakata, M., Kitagawa, S., Kawada, I., Maekawa, M., and Shimono, H., (1992) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2225-2230.

- 42- Carrier, S.M., Ruggiero, C.E., and Tolman, W.B. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4407-4408.
- 43- Hoffman, S.K., Corman, P.J., Singh, P., Setholekshmi, C.N., Metzger, R.M., and Hatfield, W.E. (1983) *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4608.
- 44- Masood, M.A., and Zacharias, P.S. (1991) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 111-114.
- 45- Dahrenbourg, D.J., Longridge, E.M., Atnip, E.V., and Reibenspies, J.H., (1992) *Inorg. Chem.* **31**, 3951-3955.
- 46- Behrens, J., Arnold, S., Klar, G., and Hinrichs, W. (1991) *Transition Met. Chem.* **16**, 76-81.
- 47- Amadei, E., Alilou, E.H., Eydoux, F., Pierrot, M., Reglier, M., and Waegell, B. (1992) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1782-1784.
- 48- Chen, L., Thompson, L.K., and Bridson, J.N. (1992) *Can. J. Chem.* **70**, 1886-1896.
- 49- Kitagawa, T., Kita, M., Kashiwabara, K. and Fujita, J. (1991) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 2942-2947.
- 50- Takusagawa, F., Fumagalli, A., Koetzle, T.F., Shore, S.G., Schmitkons, T., Fratini, A.W., Morse, K.W., Yuwei, C., and Bau, R. (1981) *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5165-5171.
- 51- Price, S.J.B., Colquhoun, L.A., Healy, P.C., Byriel, K.A., and Hanna, J.V., (1992) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3357-3359.
- 52- Smith, R.J., Powell, A.K., Barnard, N., Dilworth, J.R., and Blower, P.J., (1993) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 54-56.
- 53- Sargent, A.L., and Hall, M.B. (1989) *J. Am. Chem. Soc.* **111**-1563.
- 54- Mohr, B., Brooks, E.E., Rath, N., and Deutsch, E. (1991) *Inorg. Chem.* **30**, 4541-4545.
- 55- Coggin, De. A.K., Gonzalez, J.A., Kook, A.M., Stanbury, D.M., and Wilson, L.J. (1991) *Inorg. Chem.* **30**, 1115-1125.
- 56- Lang, W.H., and Holde, K.E. (1991) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **88**, 244.
- 57- Piguet, C., Bernardinelli, G., Williams, A.F. (1989) *Inorg. Chem.* **28**, 2920.
- 58- Casella, L., Gullotti, M., Bartosek, M., Pallanza, G., and Laurenti, E. (1991) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1235-1237.
- 59- Ruttimann, S., Piguet, C., Bernardinelli, G., Bocquet, B., and Williams, A.F. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4230-4237.
- 60- Aghabozorg, H., and Gambarotta, S., Ready for publication.
- 61- Aghabozorg, H., and Gambarotta, S., Ready for publication.

- 62- Ardizzoia, G.A., Beccalli, E.M., Monica, G.L., Masciocchi, N., and Moret, M. (1992) *Inorg. Chem.* **31**, 2706-2711.
- 63- Persson, I., Sandstrom, M., Steel, A.T., Zapatero, M.J., and Akesson, R. (1991) *Inorg. Chem.* **30**, 4075-4081.
- 64- Annan, T.A., Kickham, J.E., and Tuck, D.G. (1991) *Can. J. Chem.* **69**, 251-256.
- 65- Tyekiar, Z., and Karlin, K.D. (1989) *Acc. Chem. Res.* **22**, 241-248.
- 66- Khan, M.M.T., Paul, P., Venkatasubramanian, K., and Purohit, S. (1991) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3405-3412.
- 67- Ardizzoia, G.A., Angaroni, M.A., Monica, G.L., Masciocchi, N., and Moret, M. (1990) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2277-2281.
- 68- Youinou, M.T., Ziessel, R., and Lehn, J.M. (1991) *Inorg. Chem.* **30**, 2144-2148.
- 69- El-Sayed, M.A., Davies, G., and Kasem, T.S. (1990) *Inorg. Chem.* **29**, 4730-4735.
- 70- Haitko, D.A., and Garbauskas, M.F. (1986) *Biological and Inorganic Copper Chemistry*, eds. Karlin, K.D., Zubieta, J., Adenine Press: Guilderland. NY, 2, 77.
- 71- Gelling, O.J., and Feringa, B.L. (1990) *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7599-7604.
- 72- Gagne, R.R., Kreh, R.P., Dodge, J.A., Marsh, R.E., and McCool, M. (1982) *Inorg. Chem.* **21**, 254-261.
- 73- Gaughan, A.P., Ziolo, R.F., and Dori, Z. (1971) *Inorg. Chem.* **10**, 2776-2781.
- 74- Pasquali, M., Floriani, C., and Manfredotti, A.G. (1981) *Inorg. Chem.* **20**, 3382-3388.
- 75- Yao, Y., Perkovic, M.W., Rillema, D.P., and Wood, C. (1992) *Inorg. Chem.* **31**, 3956-3962.
- 76- Schindler, S., Szalda, D.J., and Greutz, C. (1992) *Inorg. Chem.* **31**, 2255-2264.
- 77- Tsai, M.S., Peng, S.M. (1991) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 514-515.
- 78- Beak, J., and Strahle, J. (1985) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**, 409.
- 79- Knotter, D.M., Grove, D.M., Smeets, W.J.J., Spek, A.L., and Van Koten, G. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3400-3410.
- 80- Aalten, H.L., Van Koten, G., Goubitz, K., Stam, C.H. (1989) *Organometallics*, **8**, 2293.

- 81- Knotter,D.M., Van Maanen, H.L., Spek, A.L., Van Koten, G., and Grove, D.M. (1989) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 341.
- 82- Li, D., Yip, H.K., Che, C.M., Zhou, Z.Y., Mak, T.C.W., and Liu, S.T. (1992) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2445-2448.
- 83- Knotter,D.M., Van Maanen, H.L., Grove, D.M., Spek, A.L.,and Van Koten,G.(1991) *Inorg. Chem.* **30**, 3309-3317.
- 84- Meyers, E.M., Gambarotta, S.F., Oirani, C., Villa. A.C., and Guastinis, C. (1989) *Organometallics.* **8**, 1067.
- 85- Hakansson, M., and Jagner, S. (1990) *J. Organomet. Chem..* **397**, 383-393.
- 86- Attar, S., Bowmaker, G.A., Alcock, N.W., Frye, J.S., Bearden, W.H., and Nelson, J.H. (1991) *Inorg. Chem.* **30**, 4743-4753.
- 87- Churchill, M.R., and Kalra, K.L. (1974) *Inorg. Chem.* **13**, 1065.
- 88- Churchill, M.R., and Rotellla, F.J. (1977) *Inorg. Chem.* **16**, 3267.
- 89- Goel, R.G. and Beauchamp, A.L. (1983) *Inorg. Chem.* **23**, 395.
- 90- Churchill, M.R.,DeBoer,B.G., and Mendak,S.J.(1975) *Inorg. Chem.* **14**, 2041.
- 91-Xu, W., Rourke, J.P., Vittal, J.J., and Puddephatt, R.J. (1993) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 145-147.
- 92- Bowmaker, G.A., Camp, D., Hart, R.D., Healy, P.C., Skelton, B.W., and White, A.H. (1992) *Aust. J. Chem.* **45**, 1155.
- 93- Hope, H., and Power, P.P. (1984) *Inorg. Chem.* **23**, 936-937.
- 94- Jarvis, J.A.J., Kilbourn, B.T., and Pearce, R. (1973) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 475-476.
- 95- Nesmeyanov, A.N. Struchkovt, Yu. T., Sedova, N.N., Andrianov, V.G., Volgin, Y.V., and Sazonova, V.A. (1977) *J. Orgnanomet. Chem.* **137**, 217-221.
- 96- Albert, C.F., Healy, P.C., Kildea, J.d., Raston, C.L., Skelton, B.W., and White, A.H. (1989) *Inorg. Chem.* **28**, 1300-1306.
- 97- Narasimhamurthy, N., Samuelson, A.G., and Manohar, H. (1989) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1803-1804.
- 98- Bezman, S.A., Churchill, M.R., Osborn, J.A., and Wormald, J. (1971) *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2063-2065.
- 99- Aghabozorg, H., and Gambarotta, S. Ready for publication.
- 100- McCandlish, L.E.,Bissell, E.C.,Coucouvanis,D.,Fackler,J.P., and Knox, K., (1968) *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7357-7359.

- 101- Annan, T.A., Kumar, R., and Tuck, D.G. (1990) *Inorg. Chem.* **29**, 2475-2479.
- 102- Betz, P., Krebs, B., and Henkel, G. (1984) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 311.
- 103- Stocker, F.B. (1991) *Inorg. Chem.* **30**, 1472-1475.
- 104- Hakansson, M., Wettstrom, K., and Jagner, S. (1991) *Organomet. Chem.* **421**, 347-356.
- 105- Olmstead, M.M., Speier, G., and Szabo, L. (1993) *Acta Cryst.* **C49**, 370-372.
- 106- Kitagawa, S. Munakata, M., and Tanimura, T. (1992) *Inorg. Chem.* **31**, 1714-1717.
- 107- Hakansson, M., and Jagner, S. (1990) *Inorg. Chem.* **29**, 5241-5244.
- 108- Tahir, M.M., and Karlin, K.D. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 7599-7601.
- 109- Coan, P.S., Huffman, J.C., and Caulton, K.G. (1992) *Inorg. Chem.* **31**, 4207-4209.
- 110- Konno, T., Okamoto, K. I., and Hidaka, J. (1992) *Inorg. Chem.* **31**, 3875-3876.
- 111- Mirza, H.A., Vittal, J.J., and Puddephatt, R.J. (1991) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 309-310.
- 112- Tandon, S.S., Thompson, L.K., Bridson, J.N., McKee, V., and Downard, A.J. (1992) *Inorg. Chem.* **31**, 4635-4642.
- 113- Bouwman, E., Driessen, W.L., Reedijk, J., Smykalla, C., Smits, J.M.M., Beurskens, P.T., Laschi, F., and Zanello, P. (1990) *Inorg. Chem.* **29**, 4881-4886.
- 114- Tandon, S.S., Thompson, L.K., and Bridson, J.N. (1993) *Inorg. Chem.* **32**, 32-39.
- 115- So, H. (1992) *Bull Korean Chem. Soc.* **13**, 385-388.
- 116- Avdeef, A., and Fackler, J.P. (1978) *Inorg. Chem.* **17**, 2182-2186.
- 117- Mehrotra, P.K., and Hoffmann, R. (1978) *Inorg. Chem.* **17**, 2187-2189.