

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

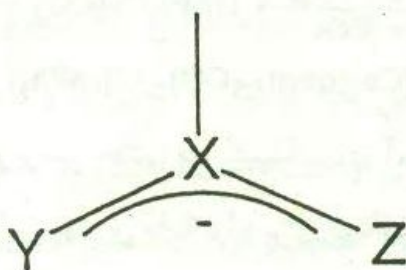
چکیده: در این مقاله مروری روشهای تهیه کمپلکسهای مس (I)، شیمی فضایی (ساختار بلوری و مولکولی) کمپلکسهای تک، دو، سه، چهار، پنج، شش، هشت، دوازده هسته‌ای و نهایتاً پلیمر مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. افزون بر آن، بر هم کنش فلز - فلز در مورد برخی از این کمپلکسها مورد بحث و تجزیه و تحلیل قرار گرفته و چند کمپلکس جدید مس (I) که دارای ساختارهای منومر، دایمر 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 می یابد. بنابراین، پژوهشگران به منظور بررسی اثر بان - تله، به این حالت اکسایش مس پرداخته اند و مقاله های زیادی در این زمینه تا کنون انتشار داده اند. 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 بوده اند. مثلاً Cu(I) در ساختار ترکیباتی چون هموسیانین، تیروزیناز، پلاستوسیانین، دوپامین بتا، هیدروکسیلاز، پپتیدیل گلیکسین آلفا، آمیدیتینگ منواکسیژناز و... نقش اساسی دارد [۱]. همچنین نقش سیستمهای Cu(I)/(II) به عنوان یک کاتالیست در فرایندهای اکسایش، کاهش 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 بوده اند. لیگاندهای کی لیت آنیونی سه مرکزی توانایی قابل ملاحظه ای در تشکیل ترکیبات دimer، تترامر و... با فلزات واسطه و غیرواسطه 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 Pi سیستم آللی هستند دیده شده است (شمای I) [۱۶]:



$\text{X, Y, Z} = \text{C, N, O, P}$

شمای I

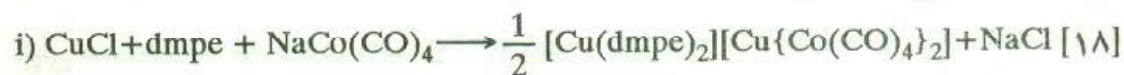
در اینجا به اجمال روشهای تهیه کمپلکسهای مس (I) گزارش شده و شیمی همارایی (کوئوردیناسیون) این ترکیبات و ساختار بلوری و مولکولی آنها و برهم کنش فلز - فلز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است.

۲ - طرز تهیه کمپلکسهای مس (I)

بیشتر کمپلکسهای مس (I) نسبت به هوا بسیار حساس اند، بنابراین، برای تهیه اغلب ترکیبات مس (I) عملیات در شرایط آتمسفر نیتروژن یا آرگون خالص و با استفاده از روشهای Schlenk انجام می گیرد. در بیشتر موارد از هالیدهای مس (I) برای تهیه کمپلکسهای مس (I) استفاده می شود ولی یون F^- کمتر به عنوان لیگاند به کار می رود. لیگاندهای I^- و P به سهولت یون Cu^{2+} را به گونه های $Cu(I)$ پایدار تبدیل می کند [۱۷]:



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



در تهیه $Cu(CO)Cl$ ، [۲۱] و $[Cu_2(tmen)_2(CO)_{12}Cl](BPh_4)$ ، [۲۲] نیز از $CuCl$ به عنوان ماده اولیه استفاده می شود. در برخی حالتها مثل کمپلکسهای آمیدو مس $CuCl(I)$ به $Cu(0)$ و $CuCl_2$ تبدیل می شود. بنابراین، بهترین ماده اولیه برای تهیه این کمپلکسها استفاده از $CuCl$ در حضور N,N,N',N' -tetramethylethylenediamine، TMEDA، است [۲۳]. با ماده اولیه $[Cu(CNMe)_4]X$ می توان کمپلکسهایی از مس (I)، مثل پیریدین، بی پیریدین، اتیلن دی آمین و... که حاوی لیگاندهای نیتروژن اند را تهیه کرد [۲۴، ۲۵] به عنوان مثال نمونه های زیر را می توان نام برد:

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

۳ - شیمی فضایی کمپلکسهای مس (I)

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

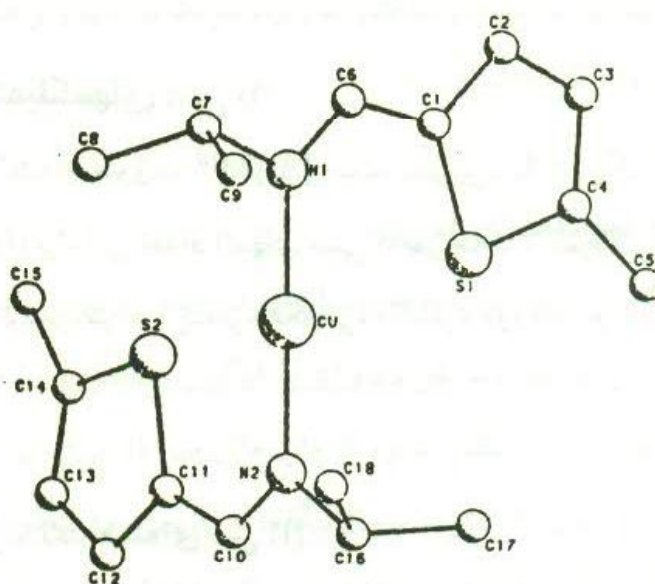
۳-۱ کمپلکسهای منومر یا تک هسته‌ای مس (I)

کمپلکسهایی که حاوی یک اتم مس (I) در ساختار مولکولی اند در این رده 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 $[\text{Cu}\{5 - \text{Me} - \text{Th} - 2 - \text{CH} = \text{N} - i - \text{Pr}\}_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)$ یا $[\text{Cu}\{\text{NS}_2\}_2]$ ، است که در سیستم بلوری سه میل (تری کلینیک) و گروه فضایی $\text{P}\bar{1}$ متبلور می‌شود. یاخته یکه شامل یک زوج کمپلکس انانتیومر یعنی یک کاتیون با آرایش Δ و کاتیون دیگری با آرایش Λ است. هبیریداسیون اتم فلز مرکزی sp است که اتمهای نیتروژن به طور خطی به هسته فلز همارا شده است (شکل ۱) [۲۹]. معمولاً حجیم بودن لیگاندها نیز باعث پایین آمدن عدد همارایی می‌شود.

۱- لازم به یادآوری است کمپلکسهای دیمر، تترامرو... 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، تترامرو... محسوب نمی‌شوند.

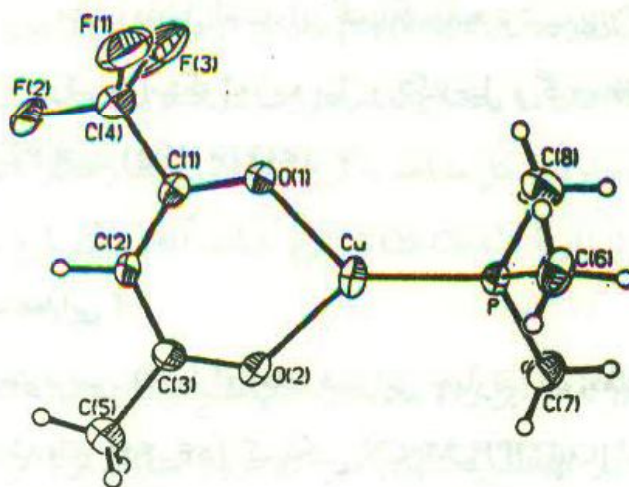


شکل ۱ ساختار مولکولی کاتیون $[Cu\{NS_2\}_2]^+$.

ب) کمپلکسهای با عدد همارایی ۳

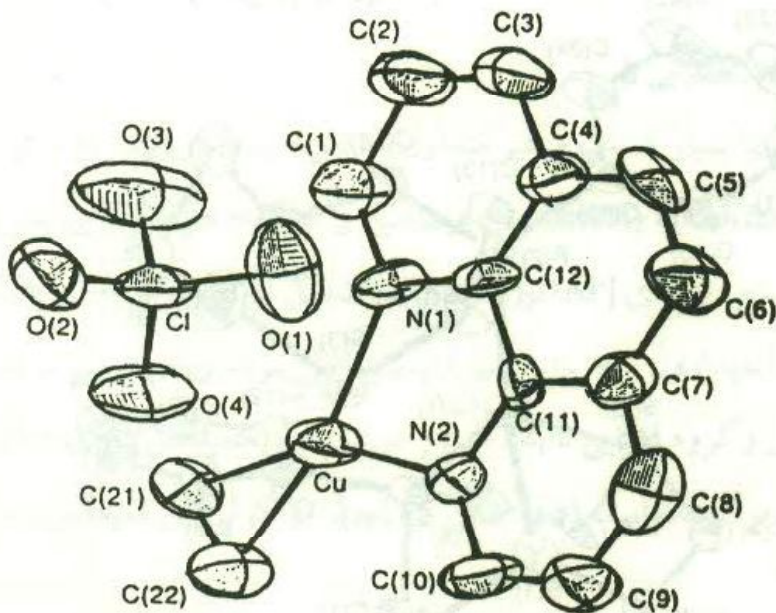
کمپلکسهای با عدد همارایی ۳ متداولتر از نوع (الف) اند [۳۰-۴۱]. یک سری از کمپلکسهای $Cu(PMe_3)_3$ که β دی کتونات (β -diketonate)، لیگاندهای استیل استونات، تری فلور و استیل استونات و هگزافلورو استیل استونات از آن جمله اند، ساخته شده و به روش پراش سنجی پرتو X مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. کمپلکس $CuPMe_3$ (tfa) در سیستم بلوری راستگوشه (ارتورومبیک) و گروه فضایی Pbca متبلور می شود. ساختار مولکولی آنها در حالت جامد منومر و عدد همارایی مس (I) در این کمپلکسها ۳ است و به صورت مثلثی شکل می گیرند (شکل ۲) [۴۰].

کمپلکسهای مس (I) با الکینها نیز جزء این رده از کمپلکسهای مس (I) قرار می گیرند. سری دیگری از کمپلکسها با مشخصات $(R=H, Ph, CO_2Et)[Cu(Phen)(HC\equiv CR)]ClO_4$ ساخته شده اند که ساختارشان با استفاده از روشهای پراش سنجی تک بلوری پرتو X شناسایی



شکل ۲ ساختار مولکولی کمپلکس $(tfa)CuPMe_3$

(tfa = تری فلورواستیل استونات).

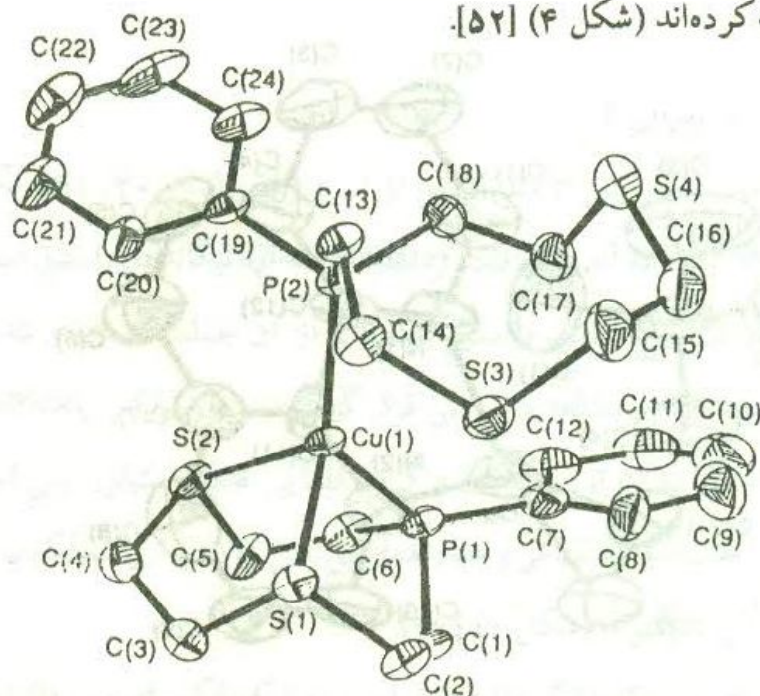


شکل ۳ ساختار مولکولی کمپلکس $[Cu(Phen)(CH\equiv CR)]ClO_4$

شده‌اند. هر اتم مس در هر سه کمپلکس به دو اتم نیتروژن از ۱، ۱۰ فنانترولین و یک مولکول الکین، در یک آرایش مثلثی متصل است. این کمپلکسها به ترتیب بی‌رنگ، زرد و زردند و سیستم بلوری آنها به ترتیب راستگوشه، سه میل و تک میل و گروه فضایی آنها به ترتیب $P2_1/a$ ، $P\bar{1}$ ، $Pbca$ است (شکل ۳) [۴۱].

ج) کمپلکسهای با عدد همارایی ۴

بیشتر کمپلکسهای منومر مس (I) دارای عدد همارایی چهارند. نمونه‌های زیادی از این نوع کمپلکسها شناخته شده‌اند [۴۲-۵۴]. کمپلکس $[CuL_2]PF_6 \cdot MeCN$ اخیراً تهیه و شناسایی شده است ($L = 1$ - فنیل - ۱ - فسفا - ۴، ۷ - دی تیوسیکلونونان است). این کمپلکس دارای سیستم بلوری سه میل است و در گروه فضایی $P\bar{1}$ 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 $[CuL_2]^+$

در کمپلکس $[Cu(dmpe)_2][Cu\{Co(CO)_4\}_2]$ $= 1, 2$ - بیس (دی متیل فسفینو) اتان است [کاتیون $[Cu(dmpe)_2]^+$ دارای آرایش چهار وجهی منحرف شده است. آنیون $[Cu\{Co(CO)_4\}_2]^-$ در یاخته یکه به صورت دو کنفورمر متقابل (Eclipsed) و متباعد (Staggered) وجود دارد. شکل متباعد به گروه نقطه‌ای D_{3h} و شکل متقابل به گروه نقطه‌ای C_{2v} تعلق دارد، زیرا، زاویه Co-Cu-Co در فرم متباعد 180° و در فرم متقابل کمتر از 180° است [۵۴، ۵۳].

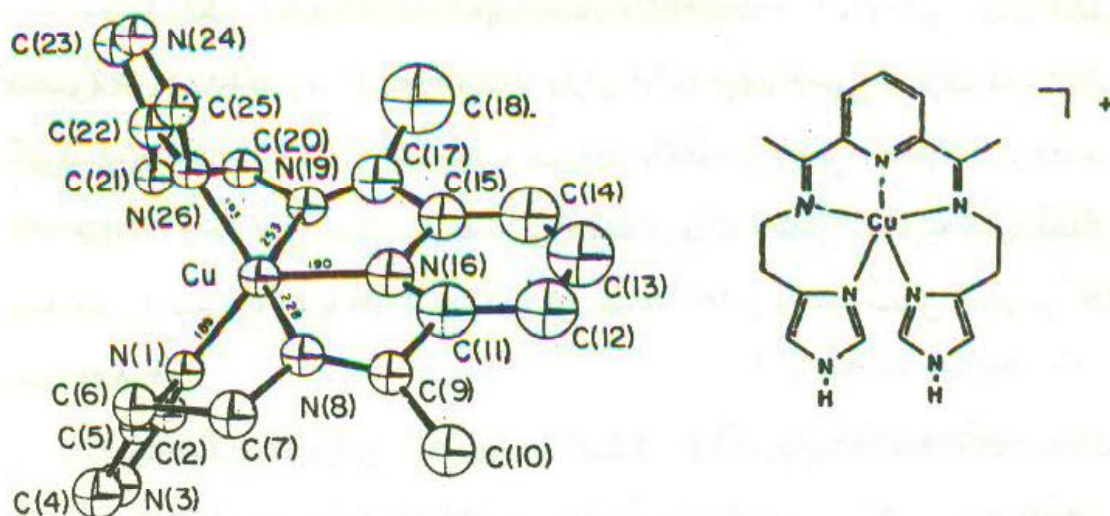
نمونه دیگری که در این رده جای دارد کمپلکس $[Cu(TMEDA)_2][CuCl_2]$ است که به عنوان ماده اولیه در تهیه کمپلکسهای مس (I) مورد استفاده قرار می‌گیرد. ساختار این کمپلکس به وسیله پراش پرتو X اخیراً مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۳]. فلز مرکزی کاتیون $[Cu(TMEDA)_2]^+$ دارای عدد همارایی چهار، و دارای آرایش چهار وجهی منحرف شده است. آنیون این کمپلکس $[CuCl_2]^-$ ، خطی است و اتم مس در مرکز تقارن قرار دارد.

د) کمپلکسهای با عدد همارایی ۵

این نوع کمپلکسها بسیار کمیاب و غیر متداول اند. نمونه‌ای که در این رده جای دارد کاتیون $[Cu^I(imidH)_2DAP]^+$ ، $imidH =$ هیستامین و $DAP =$ دی استیل پیریدین) است که با هم یک لیگاند پنج دندانه‌ای $[(imidH)_2DAP]$ را تشکیل می‌دهند، که نام آیوپاک آن ۶، ۲ - بیس ۱ - [(۲ - ایمیدازول - ۴ - ایل اتیل) ایمینو] اتیل پیریدین است. این ترکیب در سیستم بلوری تک میل و گروه فضایی $P2_1/c$ متبلور 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 $[Cu(imidH)_2DAP]^+$.

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

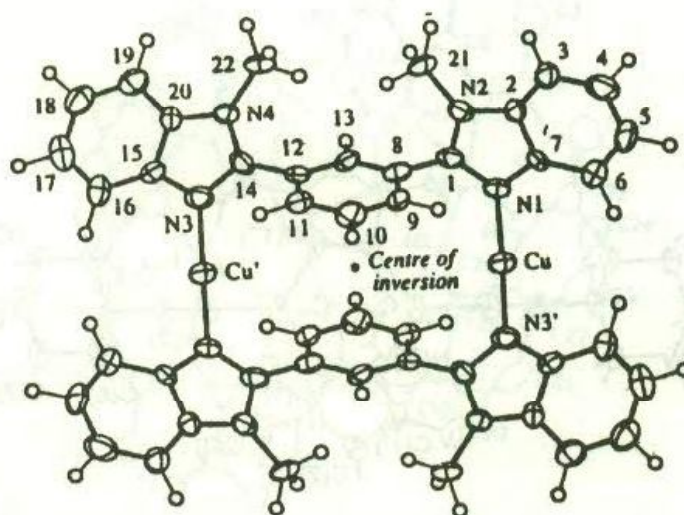
الف) کمپلکسهای دو هسته‌ای دو همارایی

چند نمونه از این نوع کمپلکسها ساخته و شناسایی شده‌اند. [۴۲، ۵۷-۶۱] که در اینجا به سه نمونه اشاره می‌شود. ترکیب $[Cu_2(L^3)_2](ClO_4)_2$ ($L^3 = 1, 3$ - بیس (۱) - متیل بنزایمیدازول - ۲ - ایل) بنزن است) نمونه‌ای از این گروه است که ساختار پیچ نخورده^(۱) 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 راستگوشه و گروه فضایی $Pbca$ متبلور می‌شود (شکل ۶) [۵۹].

آن یون 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 $2.4558(16) \text{ \AA}$ است، که در نوع خود غیر عادی است (فاصله فلز - فلز در مس فلزی برابر $2.56 \text{ \AA}$ است. [۶۰].

آن یون نمک سدیم ۱، 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

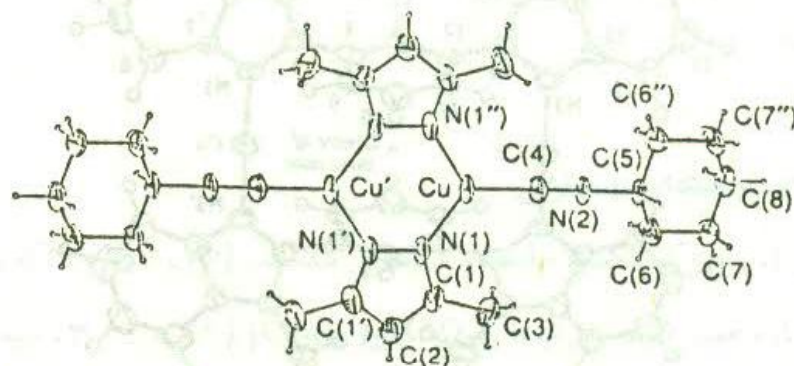


شکل ۶ ساختار مولکولی کاتیون $[Cu_2(L^3)_2]^{2+}$.

بلوری تک میل و گروه فضایی $C2/c$ متبلور می‌شود و فاصله $Cu-Cu$ برابر $2.447(2) \text{ \AA}$ است، که در نوع خود غیر عادی 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 $[Cu(3,5-Me_2-Pz)(CNR)]_2$ (سیکلو هگزیل $R = 5,3$ - دی متیل پیرازولات $3,5-Me_2Pz$) در این گروه قرار دارد و در سیستم بلوری تک میل و گروه فضایی $C2/m$ متبلور می‌شود. فاصله $Cu-Cu$ در این کمپلکس دایمر $3.558(1) \text{ \AA}$ است. عدد همارایی اتمهای مس در آن، ۳ و آرایش اتمهای مس مثلی است. در این کمپلکس دولیگاند $5,3$ - دی متیل پیرازولات، به صورت پل بین دو فلز قرار گرفته و یک لیگاند سیکلو هگزیل ایزوسیانیید به طور انتهایی به هر اتم مس پیوند خورده است. شکل ۷ ساختار مولکولی این کمپلکس را نشان می‌دهد [۶۷].

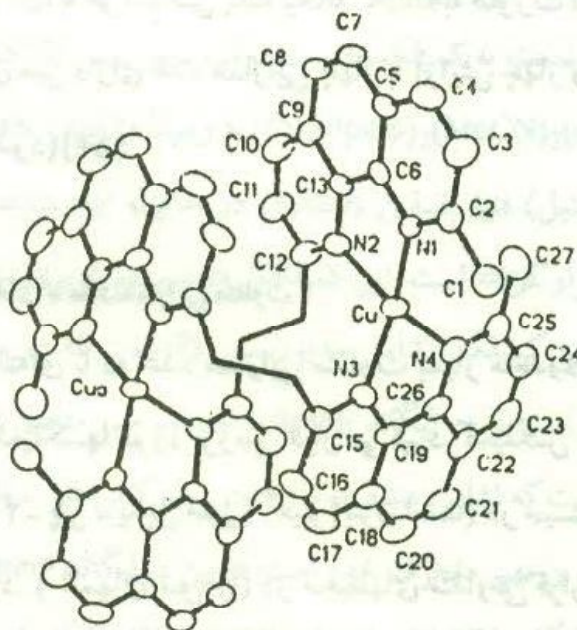


شکل ۷ ساختار مولکولی کمپلکس $[Cu(3,5Me_2-Pz) CNR]_2$.

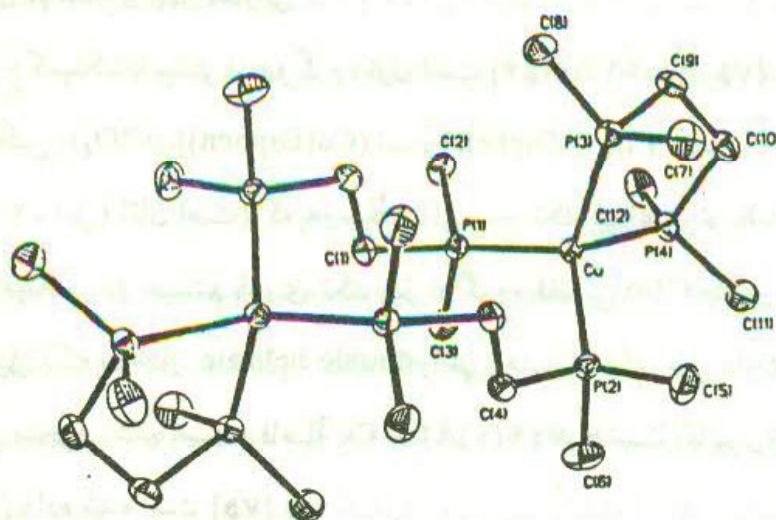
ج) کمپلکسهای دو هسته‌ای چهار همارایی

تعداد این نوع کمپلکسها بیشتر از دو گروه اول است [۷۵، ۶۸، ۶۶، ۶۵، ۵۴]. نمونه‌ای از این گروه، کمپلکس $(\text{Cu}(\text{Diphen}))_2(\text{ClO}_4)_2$ است (Diphen = ۲،۱- بیس (۹- متیل، ۱- فتانترویلین - 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 C2/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 $\text{Cu}-\text{Cu}$ (۱) $7.29 \text{ \AA}$ 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 $P\bar{1}$ متبلور می‌شود. در ساختار این کمپلکس، دو گروه



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

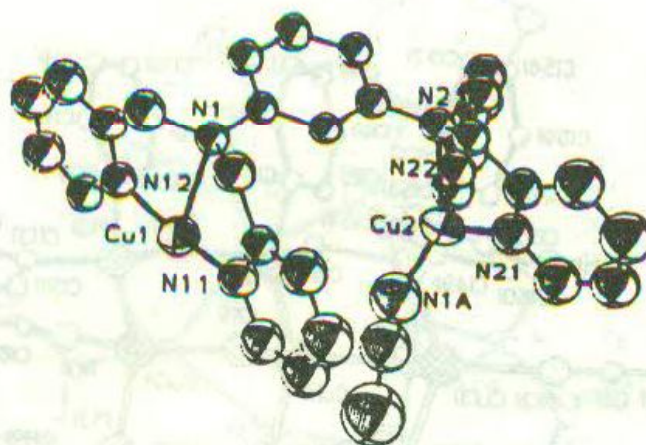


شکل ۹ ساختار مولکولی کاتیون $[Cu(dmpe)]_2^{2+}$. اتمهای هیدروژن برای سادگی حذف شده‌اند.

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

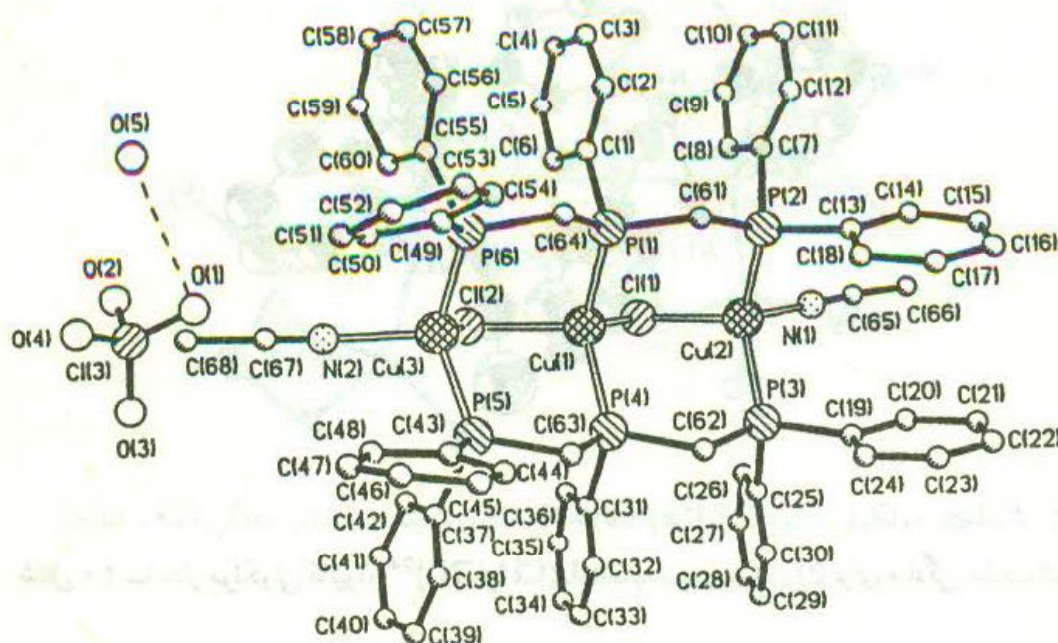
کمپلکسهای دو هسته‌ای با دو عدد همارایی متفاوت بسیار محدودند [۶۲ و ۷۶]. در اینجا یک نمونه از این کمپلکسها مورد بررسی قرار می‌گیرد. کمپلکس $Cu_2L(CH_3CN)(PF_6)_2$ ($L = 1, 3$ - بیس (۲ - پیر - یدیل متیل) آمینو [بنزن است] در سیستم سه میل و گروه فضایی $P1\bar{1}$ متبلور می‌شود. و اتمهای مس (I) در محیطهای 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 کمپلکسهای سه هسته‌ای مس (I)

این نمونه از کمپلکسها نسبت به کمپلکسهای مونومرودایمر مس (I) کمیابترند [۷۷-۸۳]. کمپلکس $[Cu_3(dpmp)_2(MeCN)_2(\mu-X)_2]ClO_4$ به وسیله واکنش CuX (یا Cl یا I) با بیس (دی فنیل فسفینومتیل) فنیل فسفین ($dpmp$) در متانول تهیه شده، و به وسیله پراش پرتو X مورد مطالعه قرار گرفته است. این کمپلکس در سیستم بلوری سه میل و گروه فضایی $P\bar{1}$ تبلور می‌شود. این کمپلکس شامل سه یون مس (I) است که دویون کلرید بین آنها به صورت پل قرار گرفته است و هر لیگاند $dpmp$ به سه اتم مس متصل است. میانگین فاصله $Cu-Cu$ برابر $۳٫۲۴\text{\AA}$ است که نشان دهنده عدم وجود برهم کنش 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 $Cu(2)$ و $Cu(3)$ متصل شده است و در نتیجه اتمهای $Cu(2)$ و $Cu(3)$ مواضع یکسانی دارند. بنابراین، علیرغم عدد همارایی چهار برای هر سه اتم مس، موضع $Cu(I)$ با مواضع $Cu(2)$ ، $Cu(3)$ متفاوت است (شکل ۱۱) [۸۲].

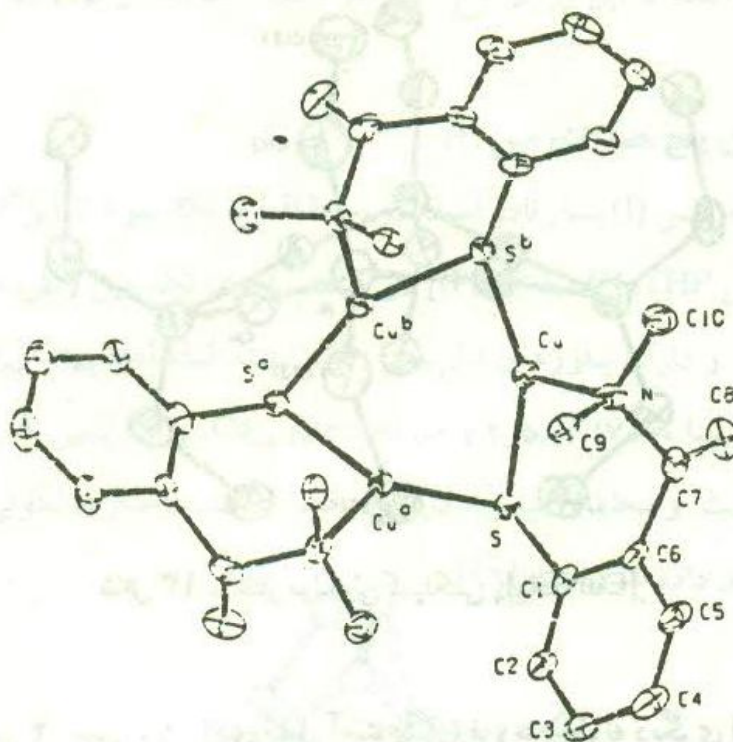


شکل ۱۱ ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Cu}_3(\text{dpmp})_2(\text{MeCN})_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{ClO}_4$

نمونه دیگری از کمپلکس سه هسته‌ای که به صورت تریمراست، کمپلکس $[\text{CuSC}_6\text{H}_4(\text{R-CH}(\text{Me})\text{NMe}_2)_2]_3 \cdot \text{THF}$ 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 Cu-Cu در این کمپلکس برابر $2.828(1) \text{ \AA}$ است. شکل ۱۲ ساختار مولکولی این کمپلکس را نشان می‌دهد [۸۳].

۳-۴ کمپلکسهای چهار هسته‌ای مس (I)

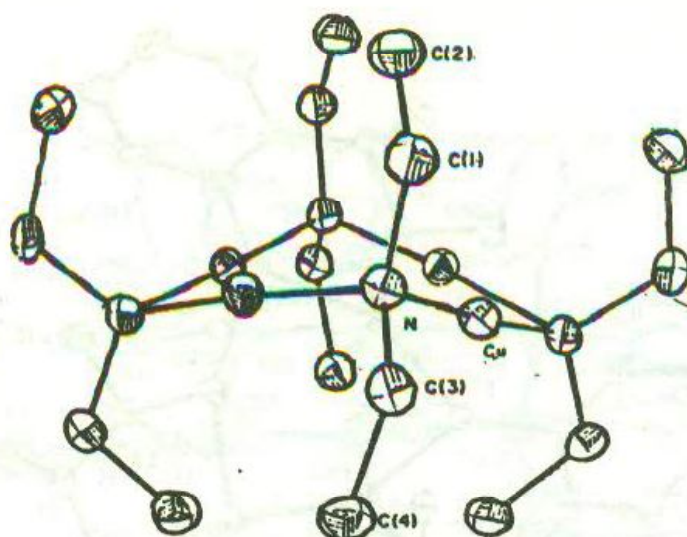
این نمونه از کمپلکسها مانند کمپلکسهای دیمر مس (I) بسیار متداول اند [۷۹، ۸۴-۹۵]. در اینجا به چند نمونه از کمپلکسهای چهار هسته‌ای که به صورت تترامرند اشاره می‌شود.



شکل ۱۲ $[CuSC_6H_4(R-CH(Me)NMe_2) - 2]_3 \cdot THF$

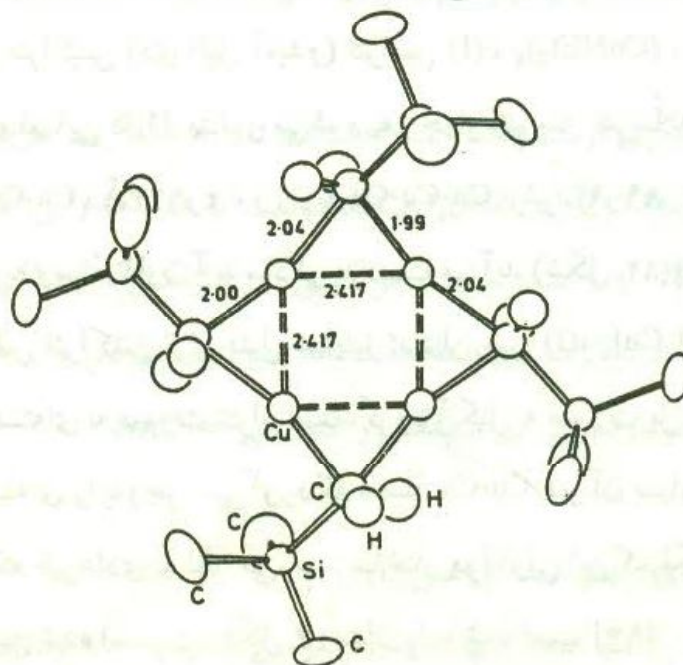
کمپلکس تتراکس (دی اتیل آمیدو) تترامس (I)، $(CuNEt_2)_4$ ، در سیستم بلوری چارگوشی و گروه فضایی $I4_1/a$ متبلور می شود. هر چهار اتم مس تقریباً به شکل مربع کامل است، و فاصله $Cu-Cu$ ، $2.664 \text{ \AA}$ ، و زاویه $Cu-Cu-Cu$ برابر 89.9° است، به قسمی که موضع $\frac{3}{4}$ مولکول به وسیله تقارن 4 به سادگی به دست می آید (شکل ۱۳) [۹۳].

در کمپلکس تتراکس تری متیل سایلایل متیلن مس (I)، $[Me_3SiCH_2Cu]_4$ ، که کمپلکس چهار هسته ای به صورت تترامراست، گروه آلکیل به صورت پل، کمپلکس کلاستر مس (I) چهار هسته ای را به وجود می آورد که فاصله $Cu-Cu$ در آن بسیار کوتاه و برابر $2.417 \text{ \AA}$ است که غیرعادی به نظر می رسد. 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 $[CuNEt_2]_4$

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



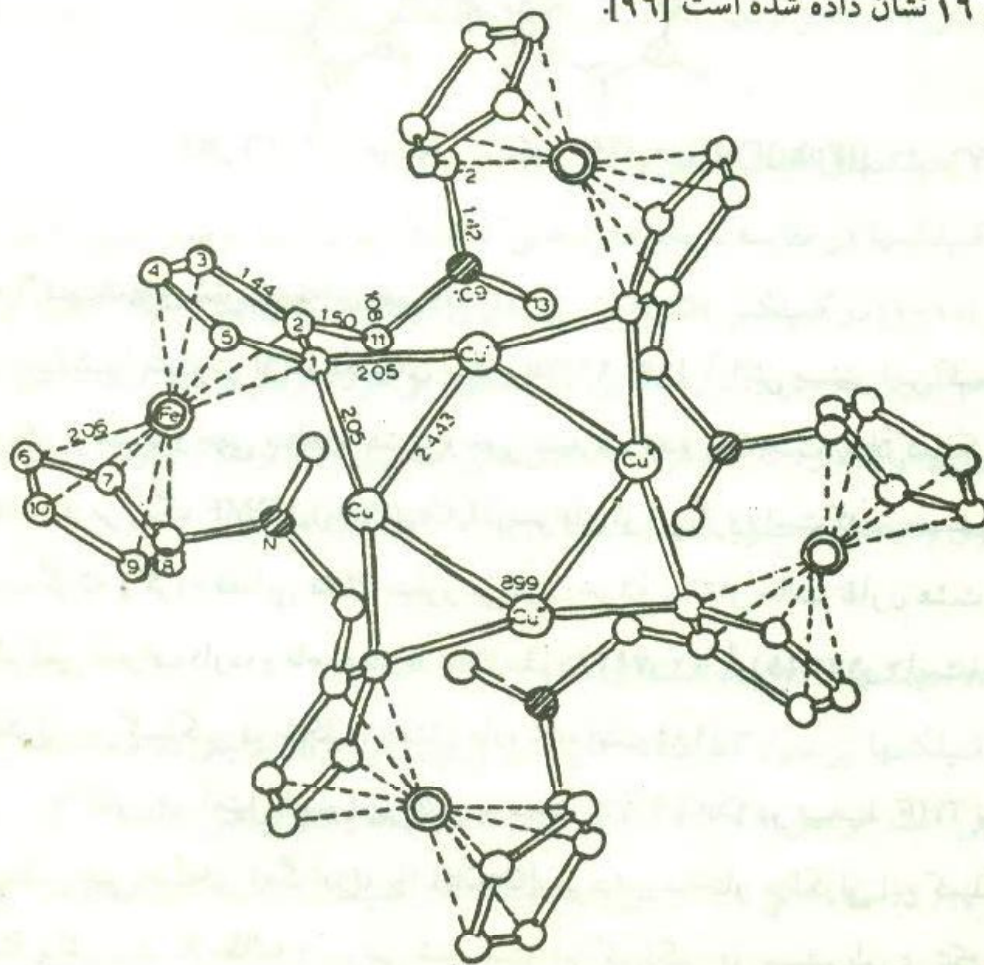
شکل ۱۴ ساختار مولکولی کمپلکس $[Me_3SiCH_2Cu]_4$ هیدروژنهای متیلن برای سادگی نشان داده نشده است.

برابر $2.443 \text{ \AA}$ است که این نیز در نوع خود غیر عادی است (شکل ۱۵) [۹۵].

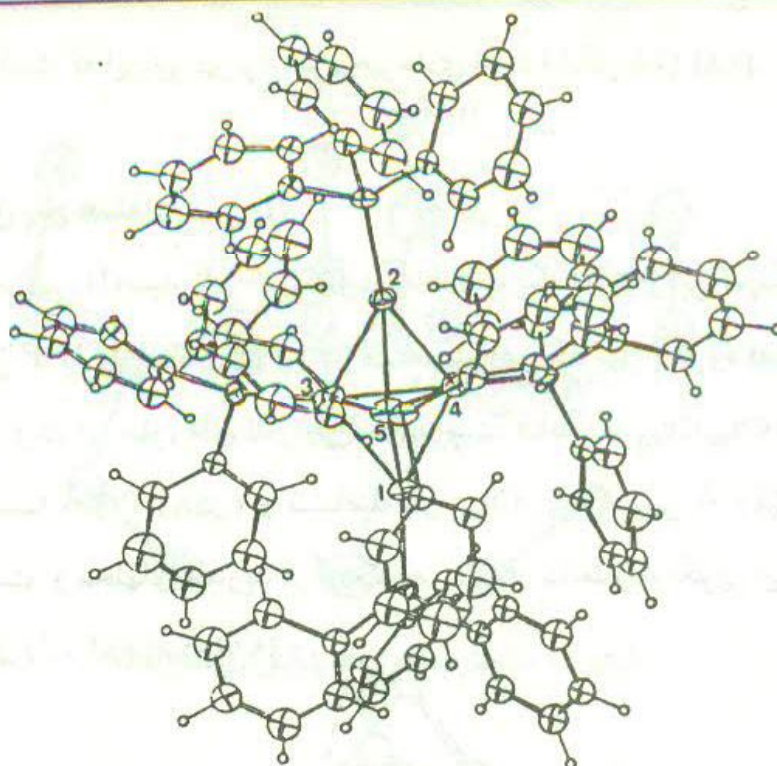
۳-۵- کمپلکسهای پنج هسته‌ای مس (I)

کمپلکسهای پنتامر مس (I) بسیار نادر است. در اینجا فقط به یک نمونه از این کمپلکسها اشاره می‌شود. کمپلکس $[(Pph_3)_5 CuH]_5 \cdot THF$ در سیستم بلوری تک میل و گروه فضایی $P2_1/c$ متبلور می‌شود و دارای بلورهای نارنجی رنگ است. فاصله‌ها $Cu_{ex} \cdots Cu_{eq}$ در گستره $2.431(7) \text{ \AA}$ تا $2.582(7) \text{ \AA}$ و فاصله‌های $Cu_{eq} \cdots Cu_{eq}$ بین $2.493(8) \text{ \AA}$ و $2.608(7) \text{ \AA}$ 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.

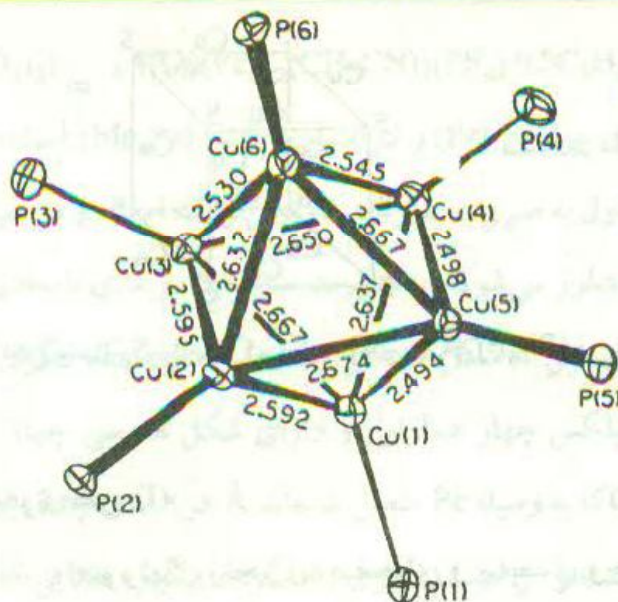


شکل ۱۶ ساختار مولکولی کمپلکس $[(PPh_3)CuH]_5 \cdot THF$.

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 Cu_6 است. مثلاً کمپلکس شش هسته‌ای قرمز رنگ $[H_6Cu_6(PPh_3)_6] \cdot DMF$ نمونه‌ای از این گروه است که در سیستم بلوری راست گوشه و گروه فضایی $Pbca$ متبلور می‌شود. خوشه Cu_6 از حالت تقارن هشت وجهی منظم کمی انحراف دارد، و فاصله‌های $Cu-Cu$ ، $2.494(5) \text{ \AA}$ تا $2.674(5) \text{ \AA}$ است. ساختار مولکولی این کمپلکس در شکل ۱۷ نشان داده شده است [۹۸].

واکنش ۲- (متیل آمینو) پیریدین به نسبت ۱:۱ با $CuCl$ در محیط THF تشکیل کمپلکس شش هسته‌ای (هگزامر)، $[CuCl(L)]_6$ ، 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 $P2_1/n$ متبلور می‌شود و فاصله $Cu(2) - Cu(3)$ برابر $2.682(2) \text{ \AA}$ است [۹۹].



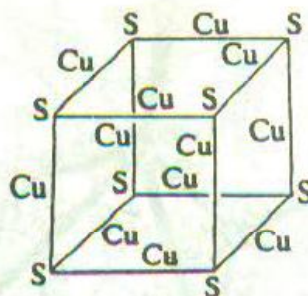
شکل ۱۷ ساختار مولکولی کلاستر $H_6Cu_6(Pph_3)_6$ همراه با فواصل مس - مس بر حسب Å.

۳-۷ کمپلکسهای هشت هسته‌ای مس (I)

این کمپلکسها در مقایسه با سایر نمونه‌هایی که قبلاً به آن اشاره شد بسیار کمیاب‌اند [۱۰۱، ۱۰۰] در کمپلکس $4CH_3CN \cdot 2(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_4 \cdot [Cu_2S_2C_3H_6 \cdot I]$ که در سیستم بلوری سه میل و گروه فضایی $P\bar{1}$ تبلور می‌شود، مولکول یک هسته با حلقه هشت عضوی Cu_4S_4 دارد که به وسیله حلقه‌های شش عضوی Cu_2P_2CS ، Cu_3S_3 و حلقه پنج عضوی CuS_2C_2 محصور شده است [۱۰۱].

۳-۸ کمپلکسهای دوازده هسته‌ای مس (I)

این کمپلکسها نیز بسیار کمیاب‌اند. کمپلکس $(ph_4P)_4[Cu_{12}S_8]$ دارای ساختار مکعبی هشت وجهی است. فواصل Cu - Cu از ۲۷۷۴ Å تا ۲۹۸۱ Å و فواصل Cu-S از ۱۵۶ Å تا ۱۷۹ Å است. شکل ۱۸ آرایش واحد $Cu_{12}S_8$ از کمپلکس $(ph_4P)_4[Cu_{12}S_8]$ را در یاخته یک‌ه نشان می‌دهد [۱۰۲].

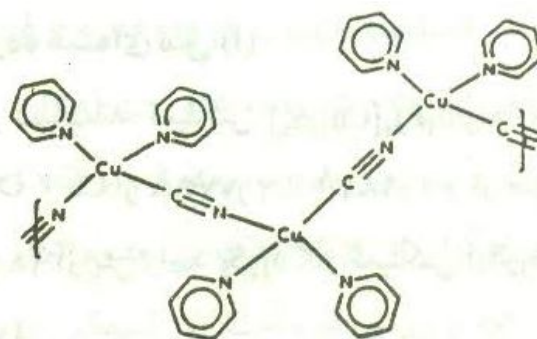


شکل ۱۸ آرایش واحد Cu_{12}S_8 از کمپلکس $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]$ در یاخته یک.

۳-۹ کمپلکسهای پلیمری مس (I)

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

ترکیب پلی [بیس (پیریدین - N) مس (I) - سیانو - μ]، $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{Py})_2]$ ، به صورت دو زنجیر پلیمر مجزا متبلور می شود. زنجیرها به وسیله گروهای -CN- زیاد می شوند به طوری که پیوند N- و پیوند C- به مراکز Cu^{I} متصل می شود. هر 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 می شود. شکل ۱۹ ساختار مولکولی این کمپلکس را نشان می دهد [۱۰۵].



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

دو پلیمر ∞ $\{[\text{Cu}(\text{Pz})_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\}$ و ∞ $\{\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{Pz})_3(\text{ClO}_4)_2\}$ که حاوی لیگندهای پیرازین (Pz) و تترامتیل پیرازین (Me_4Pz) 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 (شبه ساختار سیکلو هگزان) تشکیل شده است. اتمهای مس در کمپلکس چهار همارایی و دارای شکل هندسی چهار وجهی منحرف شده است. فاصله Cu-Cu که به وسیله Pz متصل شده‌اند $2.86 \text{ \AA}$ است [۱۰۶]. پلیمر دوم به صورت بلورهای بی‌رنگ است و در سیستم بلوری راست‌گوشه و گروه فضایی 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 Pmm_2 متبلور می‌شود. $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$ جامد شامل لایه‌های کلرید - پل شده است و اتم مس (I) تقریباً به صورت چهار وجهی همارا شده‌اند. تشکیل لایه 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 Cu(I) و Cu(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 خوشه‌ای هستند، نیز تهیه و مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته‌اند که در این مقاله نمی‌گنجد [۱۱۲-۱۱۵].

۴ - نتیجه گیری

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 هوا به 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 کی‌لت آنیونی 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 d^{10} امکان تشکیل چنین پیوندی را نمی‌دهد. از این نقطه نظر، محاسبات اوربیتال 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) حکمفرماست [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. Schildnecht, 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- Darensbourg, 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., Cruise, 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- Jedrzejewski, 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- Darensbourg, 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 Garbaskas, 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 Rotella, 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., Struchkov, Yu. T., Sedova, N.N., Andrianov, V.G., Volgin, Y.V., and Sazonova, V.A. (1977) *J. Organomet. 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., Wettstom, 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.