



دانشگاه شهید چمران اهواز
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی
(شیمی معدنی)

عنوان:

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های آلی فلزی قلع و سیلیسیوم، با استفاده
از لیگندهای حاوی گروه‌های دهنده‌ی گوگرد، نیتروژن و اکسیژن

نگارنده:

سمیه عزیزی تلوکی

استاد راهنما:

دکتر عباس ترسلی

استاد مشاور:

دکتر عزیزاله بهشتی

تیرماه ۱۳۹۰

چکیده‌ی پایان‌نامه

نام خانوادگی دانشجو: عزیزی تلوکی	نام: سمیه
عنوان پایان‌نامه: سنتز و شناسایی کمپلکس‌های آلی فلزی قلع و سیلیسیوم، با استفاده از لیگندهای حاوی گروه‌های دهنده‌ی گوگرد، نیتروژن و اکسیژن	
استاد راهنما: دکتر عباس ترسلی	
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
محل تحصیل: دانشگاه شهید چمران اهواز	گرایش: شیمی معدنی
تاریخ فارغ التحصیلی: تیرماه ۱۳۹۰	محل: دانشکده: علوم
تعداد صفحه: ۱۴۴	واژه‌های کلیدی: تیونات - ترکیبات آلی فلزی قلع - تیون - تیول - ترکیبات آلی فلزی سیلیسیوم
<p>چکیده:</p> <p>یکی از زمینه‌های جالب در بررسی ترکیبات آلی قلع، بررسی و سنتز کمپلکس‌های حاوی پیوندهای Sn-S، Sn-O و Sn-N می‌باشد. به علت خصلت ضد توموری این ترکیبات، در این کار تحقیقاتی، کمپلکس‌های جدیدی از کلریدهای آلی قلع (IV)، با تعدادی از لیگندهای حاوی اتم‌های دهنده‌ی اکسیژن، گوگرد و نیتروژن، سنتز و شناسایی شدند. در بخش اول، واکنش لیگند ۲-تiazولین-۲-تیون، با ترکیبات Bu_2SnCl_2، Me_2SnCl_2، Ph_2SnCl_2 و Ph_3SnCl گزارش شده است. کمپلکس‌های سنتز شده، توسط روش‌های طیف سنجی $^1\text{H-NMR}$، $^{13}\text{C-NMR}$، $^{119}\text{Sn-NMR}$، UV-Vis، Mass، آنالیز عنصری و تیتراسیون پتانسیومتری برای تعیین کالر، مورد شناسایی قرار گرفتند. این نتایج با نسبت استوکیومتری ۱:۲ لیگند به فلز، مطابقت دارد و لیگند در اکثر کمپلکس‌ها به فرم تیونات (لیگند آنیونی) می‌باشد. در بخش دوم، واکنش لیگند ۵و۲-دی‌هیدروکسی-۱و۴-دی-تیان، با ترکیب آلی فلزی Me_2SnCl_2 گزارش شده است. کمپلکس حاصله، به وسیله‌ی روش‌های طیف سنجی $^1\text{H-NMR}$، $^{13}\text{C-NMR}$، $^{119}\text{Sn-NMR}$، UV-Vis و تیتراسیون پتانسیومتری برای تعیین کالر، مورد شناسایی قرار گرفت. نتایج طیفی، نسبت استوکیومتری ۱:۲ لیگند به فلز را تأیید می‌کند. همچنین تبادل لیگندی بین این لیگند و لیگند پیریدین برای کوئوردینه شدن به فلز قلع بررسی شد. در بخش سوم، کمپلکس‌های جدیدی از سیلیسیوم، سنتز شد. در این بخش، واکنش لیگند ۲-تiazولین-۲-تیون، و همچنین لیگند ۵و۲-دی مرکاپتو-۱و۳و۴-تیو دی آزل، با ترکیب Ph_2SiCl_2 گزارش شده است. کمپلکس‌های حاصله، توسط روش‌های طیف سنجی $^1\text{H-NMR}$، $^{13}\text{C-NMR}$، $^{29}\text{Si-NMR}$، UV-Vis، Mass، آنالیز عنصری و تیتراسیون پتانسیومتری برای تعیین کالر، شناسایی شدند. نتایج طیفی، نشان می‌دهد که، لیگند ۲-تiazولین-۲-تیون، در واکنش با سیلیسیوم، به فرم تیون (لیگند خنثی)، می‌باشد.</p>	

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مباحث تئوری
۲	۱-۱- مقدمه.....
۲	۲-۱- تیونات.....
۲۲	۳-۱- ساختار ترکیبات آلی قلع (IV).....
۲۴	۴-۱- روش‌های طیف سنجی.....
۲۵	۱-۴-۱- طیف سنجی مادون قرمز.....
۲۵	۲-۴-۱- طیف سنجی جرمی.....
۲۷	۳-۴-۱- طیف سنجی موسبار.....
۲۸	۴-۴-۱- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته : (NMR).....
۲۹	۱-۴-۴-۱- تغییر مکان شیمیایی $^{119}\text{SnNMR}$
۳۰	۲-۴-۴-۱- کوپل شدن اسپین هسته.....
۳۱	۵-۱- کاربردهای بیولوژیکی ترکیبات آلی قلع.....
۳۱	۶-۱- هدف از کار حاضر.....

فصل دوم: فعالیت‌های آزمایشگاهی

۳۴	۱-۲- نکات کلی.....
۳۵	۲-۲- تقطیر و خشک کردن حلال‌ها.....
۳۵	۱-۲-۲- تقطیر حلال THF.....
۳۵	۲-۲-۲- تقطیر حلال دی اتیل اتر.....
۳۵	۳-۲-۲- تقطیر حلال DMF.....

- ۳۶-۲-۳- سنتز کمپلکس‌های قلع با لیگندهای حاوی گروه‌های دهنده‌ی N و S و O..... ۳۶
- ۳۶-۲-۳-۱- سنتز کمپلکس $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2)_2]$ ۳۶
- ۳۷-۲-۳-۲- سنتز کمپلکس $[\text{SnPh}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_2]$ ۳۷
- ۳۷-۲-۳-۱- روش اول سنتز..... ۳۷
- ۳۷-۲-۳-۲- روش دوم سنتز..... ۳۷
- ۳۸-۳-۳-۲- سنتز کمپلکس $[\text{SnPh}_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)]$ ۳۸
- ۳۸-۴-۳-۲- سنتز کمپلکس $[\text{SnMe}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_2]$ ۳۸
- ۳۹-۵-۳-۲- سنتز کمپلکس $[\text{SnBu}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_2]$ ۳۹
- ۴۰-۴-۲- سنتز کمپلکس‌های قلع با لیگند ۲و۵ - دی هیدروکسی -۱و۴- دی تیان..... ۴۰
- ۴۰-۴-۱- تلاش برای سنتز کمپلکس‌های $[\text{SnR}_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2)]_2$ (R= Ph, Me, Bu)..... ۴۰
- ۴۱-۲-۴-۲- تلاش برای سنتز کمپلکس $[\text{SiMe}_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2)]_2$ ۴۱
- ۴۲-۳-۴-۲- سنتز کمپلکس $[\text{SnMe}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{S}_2)_2]$ ۴۲
- ۴۳-۴-۴-۲- سنتز کمپلکس $[\text{SnBu}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2]$ ۴۳
- ۴۴-۵-۲- سنتز کمپلکس‌های سیلیسیوم با لیگندهای حاوی گروه‌های دهنده‌ی S و N..... ۴۴
- ۴۴-۱-۵-۲- سنتز کمپلکس $[\text{Si}_2\text{Ph}_4(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3)]$ ۴۴
- ۴۵-۲-۵-۲- سنتز کمپلکس $[\text{SiPh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2)_2]$ ۴۵

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳-۱- بحث و نتیجه گیری مربوط به کمپلکس‌های آلی فلزی قلع (IV) با لیگند ۲-تيازولين-۲- ۳-۱- تیون..... ۴۷
- ۳-۲- لیگند ۲-تيازولين-۲- تیون..... ۴۷

- ۴۸ ۱-۲-۳- بررسی طیف مادون قرمز لیگند ۲-تiazولين -۲- تیون
- ۴۸ ۲-۲-۳- بررسی طیف $^1\text{HNMR}$ لیگند ۲-تiazولين -۲- تیون
- ۴۹ ۳-۲-۳- بررسی طیف $^{13}\text{CNMR}$ لیگند ۲-تiazولين -۲- تیون
- ۴۹ ۴-۲-۳- بررسی طیف UV-Vis لیگند ۲-تiazولين -۲- تیون
- ۴۹ ۳-۳- بررسی کمپلکس $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2)_2]$
- ۴۹ ۱-۳-۳- بررسی طیف زیر قرمز کمپلکس $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2)_2]$
- ۵۱ ۲-۳-۳- بررسی طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2)_2]$
- ۵۳ ۳-۳-۳- بررسی طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2)_2]$
- ۵۳ ۴-۳-۳- بررسی طیف $^{119}\text{SnNMR}$ کمپلکس $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2)_2]$
- ۵۴ ۵-۳-۳- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2)_2]$
- ۵۵ ۶-۳-۳- بررسی طیف Mass کمپلکس $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2)_2]$
- ۷-۳-۳- بررسی تعیین کلر به روش تیتراسیون پتانسیومتری برای کمپلکس
- ۵۵ $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2)_2]$
- ۵۶ ۸-۳-۳- بررسی ساختار کمپلکس $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2)_2]$
- ۵۷ ۴-۳- بررسی کمپلکس $[\text{SnPh}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_2]$
- ۵۷ ۱-۴-۳- بررسی طیف زیر قرمز کمپلکس $[\text{SnPh}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_2]$
- ۵۸ ۲-۴-۳- بررسی طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{SnPh}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_2]$
- ۶۰ ۳-۴-۳- بررسی طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{SnPh}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_2]$
- ۶۰ ۴-۴-۳- بررسی طیف $^{119}\text{SnNMR}$ کمپلکس $[\text{SnPh}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_2]$
- ۶۰ ۵-۴-۳- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{SnPh}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_2]$
- ۶۱ ۶-۴-۳- بررسی طیف Mass کمپلکس $[\text{SnPh}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_2]$

- ۶۱[SnPh₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس بررسی تست کلر برای کمپلکس ۷-۴-۳
- ۶۲[SnPh₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس ساختار کمپلکس ۸-۴-۳
- ۶۲[SnPh₃(C₃H₄NS₂)] کمپلکس بررسی کمپلکس ۵-۳
- ۶۲[SnPh₃(C₃H₄NS₂)] کمپلکس طیف زیر قرمز کمپلکس ۱-۵-۳
- ۶۴[SnPh₃(C₃H₄NS₂)] کمپلکس ¹HNMR طیف کمپلکس ۲-۵-۳
- ۶۵[SnPh₃(C₃H₄NS₂)] کمپلکس ¹³CNMR طیف کمپلکس ۳-۵-۳
- ۶۵[SnPh₃(C₃H₄NS₂)] کمپلکس ¹¹⁹SnNMR طیف کمپلکس ۴-۵-۳
- ۶۶[SnPh₃(C₃H₄NS₂)] کمپلکس UV-Vis طیف کمپلکس ۵-۵-۳
- ۶۶[SnPh₃(C₃H₄NS₂)] کمپلکس تست کلر برای کمپلکس ۶-۵-۳
- ۶۶[SnPh₃(C₃H₄NS₂)] کمپلکس ساختار کمپلکس ۷-۵-۳
- ۶۷[SnMe₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس بررسی کمپلکس ۶-۳
- ۶۷[SnMe₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس طیف زیر قرمز کمپلکس ۱-۶-۳
- ۶۸[SnMe₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس ¹HNMR طیف کمپلکس ۲-۶-۳
- ۷۰[SnMe₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس ¹³CNMR طیف کمپلکس ۳-۶-۳
- ۷۰[SnMe₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس ¹¹⁹SnNMR طیف کمپلکس ۴-۶-۳
- ۷۱[SnMe₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس UV-Vis طیف کمپلکس ۵-۶-۳
- ۷۱[SnMe₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس تست کلر برای کمپلکس ۶-۶-۳
- ۷۱[SnMe₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس ساختار کمپلکس ۷-۶-۳
- ۷۲[SnBu₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس بررسی کمپلکس ۷-۳
- ۷۲[SnBu₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس طیف زیر قرمز کمپلکس ۱-۷-۳
- ۷۳[SnBu₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس ¹HNMR طیف کمپلکس ۲-۷-۳

- ۷۴ [SnBu₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس ¹³CNMR طیف بررسی ۳-۷-۳
- ۷۵ [SnBu₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس ¹¹⁹SnNMR طیف بررسی ۴-۷-۳
- ۷۵ [SnBu₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس UV-Vis طیف بررسی ۵-۷-۳
- ۷۵ [SnBu₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس تست کلر برای ۶-۷-۳
- ۷۶ [SnBu₂(C₃H₄NS₂)₂] کمپلکس ساختار ۷-۷-۳
- ۸-۳ - بحث و نتیجه گیری مربوط به کمپلکس‌های آلی فلزی قلع (IV) با لیگند ۵و۲- دی هیدروکسی- ۴و۱- دی تیان
- ۷۶
- ۷۶ لیگند ۵و۲- دی هیدروکسی- ۴و۱- دی تیان ۹-۳
- ۷۷ ۱-۹-۳ - بررسی طیف مادون قرمز لیگند ۵و۲- دی هیدروکسی - ۴و۱- دی تیان
- ۷۷ ۲-۹-۳ - بررسی طیف ¹HNMR لیگند ۵و۲- دی هیدروکسی - ۴و۱- دی تیان
- ۷۸ ۳-۹-۳ - بررسی طیف ¹³CNMR لیگند ۵و۲- دی هیدروکسی - ۴و۱- دی تیان
- ۷۸ ۴-۹-۳ - بررسی طیف UV-Vis لیگند ۵و۲- دی هیدروکسی - ۴و۱- دی تیان
- ۷۸ ۱۰-۳ - بررسی کمپلکس [SnMe₂(C₄H₅O₂S₂)₂]
- ۷۸ ۱-۱۰-۳ - بررسی طیف زیر قرمز کمپلکس [SnMe₂(C₄H₅O₂S₂)₂]
- ۷۹ ۲-۱۰-۳ - بررسی طیف ¹HNMR کمپلکس [SnMe₂(C₄H₅O₂S₂)₂]
- ۸۰ ۳-۱۰-۳ - بررسی طیف ¹³CNMR کمپلکس [SnMe₂(C₄H₅O₂S₂)₂]
- ۸۰ ۴-۱۰-۳ - بررسی طیف ¹¹⁹SnNMR کمپلکس [SnMe₂(C₄H₅O₂S₂)₂]
- ۸۱ ۵-۱۰-۳ - بررسی تست کلر برای کمپلکس [SnMe₂(C₄H₅O₂S₂)₂]
- ۸۱ ۶-۱۰-۳ - بررسی طیف UV-Vis کمپلکس [SnMe₂(C₄H₅O₂S₂)₂]
- ۸۱ ۷-۱۰-۳ - بررسی ساختار کمپلکس [SnMe₂(C₄H₅O₂S₂)₂]
- ۸۲ ۱۱-۳ - بررسی کمپلکس [SnBu₂Cl₂(Py)₂]

- ۱-۱۱-۳- بررسی طیف زیر قرمز کمپلکس $[\text{SnBu}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2]$ ۸۲
- ۲-۱۱-۳- بررسی طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{SnBu}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2]$ ۸۳
- ۳-۱۱-۳- بررسی طیف $^{119}\text{SnNMR}$ کمپلکس $[\text{SnBu}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2]$ ۸۳
- ۴-۱۱-۳- بررسی تعیین کلر به روش تیتراسیون پتانسیومتری برای کمپلکس $[\text{SnBu}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2]$ ۸۴
- ۵-۱۱-۳- بررسی ساختار کمپلکس $[\text{SnBu}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2]$ ۸۵
- ۱۲-۳- بحث و نتیجه گیری مربوط به کمپلکس های آلی فلزی سیلیسیوم با لیگندهای حاوی گروه های دهنده ی N و S ۸۵
- ۱۳-۳- لیگند ۵و۲- دی مرکاپتو ۱و۳و۴- تیو دی آزول ۸۵
- ۱-۱۳-۳- بررسی طیف مادون قرمز لیگند ۵و۲- دی مرکاپتو ۱و۳و۴- تیو دی آزول ۸۶
- ۲-۱۳-۳- بررسی طیف $^1\text{HNMR}$ لیگند ۵و۲- دی مرکاپتو ۱و۳و۴- تیو دی آزول ۸۶
- ۳-۱۳-۳- بررسی طیف $^{13}\text{CNMR}$ لیگند ۵و۲- دی مرکاپتو ۱و۳و۴- تیو دی آزول ۸۷
- ۴-۱۳-۳- بررسی طیف UV-Vis لیگند ۵و۲- دی مرکاپتو ۱و۳و۴- تیو دی آزول ۸۷
- ۱۴-۳- بررسی کمپلکس $[\text{Si}_2\text{Ph}_4(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3)]$ ۸۷
- ۱-۱۴-۳- بررسی طیف زیر قرمز کمپلکس $[\text{Si}_2\text{Ph}_4(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3)]$ ۸۷
- ۲-۱۴-۳- بررسی طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{Si}_2\text{Ph}_4(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3)]$ ۸۸
- ۳-۱۴-۳- بررسی طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{Si}_2\text{Ph}_4(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3)]$ ۸۹
- ۴-۱۴-۳- بررسی طیف $^{29}\text{SiNMR}$ کمپلکس $[\text{Si}_2\text{Ph}_4(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3)]$ ۸۹
- ۵-۱۴-۳- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Si}_2\text{Ph}_4(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3)]$ ۸۹
- ۶-۱۴-۳- بررسی تست کلر برای کمپلکس $[\text{Si}_2\text{Ph}_4(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3)]$ ۹۰
- ۷-۱۴-۳- بررسی ساختار کمپلکس $[\text{Si}_2\text{Ph}_4(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3)]$ ۹۰

۹۱[SiPh ₂ Cl ₂ (C ₃ H ₅ NS ₂) ₂] بررسی کمپلکس
۹۱[SiPh ₂ Cl ₂ (C ₃ H ₅ NS ₂) ₂] بررسی طیف زیر قرمز کمپلکس
۹۳ [SiPh ₂ Cl ₂ (C ₃ H ₅ NS ₂) ₂] ¹ HNMR طیف کمپلکس
۹۴[SiPh ₂ Cl ₂ (C ₃ H ₅ NS ₂) ₂] ¹³ CNMR طیف کمپلکس
۹۴[SiPh ₂ Cl ₂ (C ₃ H ₅ NS ₂) ₂] ²⁹ SiNMR طیف کمپلکس
۹۵[SiPh ₂ Cl ₂ (C ₃ H ₅ NS ₂) ₂] UV-Vis طیف کمپلکس
[SiPh ₂ Cl ₂ (C ₃ H ₅ NS ₂) ₂] بررسی تعیین کلر به روش تیتراسیون پتانسیومتری برای کمپلکس
۹۵[SiPh ₂ Cl ₂ (C ₃ H ₅ NS ₂) ₂]
۹۶[SiPh ₂ Cl ₂ (C ₃ H ₅ NS ₂) ₂] بررسی ساختار کمپلکس
۹۷نتیجه گیری
۹۹Mass, UV-Vis, NMR, IR طیف‌های
۱۳۹منابع و مأخذ
۱۴۲واژه نامه
۱۴۴چکیده‌ی لاتین

۱-۱- مقدمه

ترکیبات آلی قلع، از گسترده‌ترین ترکیبات آلی- فلزی می‌باشند که با حضور حداقل یک پیوند Sn-C در ساختارشان مشخص می‌شوند. این ترکیبات کاربردهای فراوانی در کشاورزی، صنعت و مواد دارویی دارند. از جمله خواص دارویی ترکیبات قلع، خصلت ضدتوموری آنها می‌باشد. به همین منظور غالب تحقیقات اخیر انجام شده، در رابطه با ساختار این ترکیبات و خواص ضدتوموری آنها می‌باشد. از تحقیقات جالب اخیر در این زمینه، توجه به شیمی کوئوردیناسیونی دهنده‌های هتروسیکل تیون می‌باشد. ترکیبات دهنده‌ی تیونی، کاربردهای وسیعی در سیستم‌های بیولوژیکی- دارویی دارند.

کمپلکس‌های حاصل از لیگندهای تیوآمیدی، خصلت ضدسرطانی را نشان می‌دهند. فعالیت ضدسرطانی در بین کمپلکس‌های فلزات سنگین این دسته از لیگندها، گزارش شده است. کمپلکس‌های عناصر واسطه‌ی این لیگندها نظیر، کمپلکس‌های پلاتین- پیریدین تیون، استفاده‌های درمانی و پزشکی دارند. همچنین فعالیت‌های توقف رشد باکتری‌ها در سری‌هایی از کمپلکس‌های تiazولین تیون و ایمیدازولین، مشاهده شده‌اند که بر اساس توانایی‌های کوئوردینه شدن توجیه می‌شوند [۱].

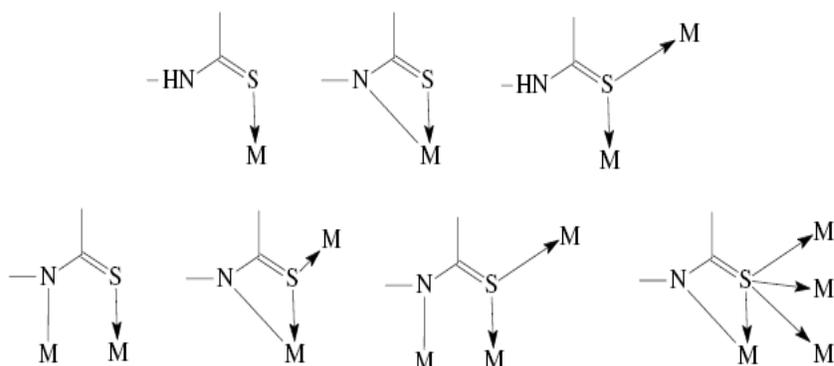
۱-۲- تیونات^۱

تیوآمیدهای هتروسیکل به شکل تیوکتو، تیون و آنیونهای وابسته به آن، تیونات نام دارند. کمپلکس‌های هتروسیکل حاوی گروه‌های دهنده‌ی نیتروژن و گوگرد، جالب توجه می‌باشند. اهمیت این لیگندها به دلیل توانایی تشکیل کمپلکس با اکثر فلزات واسطه و بعضی از عناصر گروه

اصلی و لانتانیدها می‌باشد. همچنین توانایی اتصال این لیگندها به بیش از یک یون فلزی و غیرمشخص بودن محل‌های کوئوردیناسیون به فلز از ویژگی‌های این ترکیبات است.

تیوآمیدها به اشکال گوناگون و به صورتهای تک دندان، دودندانه، چنددندانه و به صورت پل به فلز کوئوردینه می‌شوند.

در شکل (۱-۱) طرق مختلف کوئوردیناسیون لیگندهای تیونی، نشان داده شده است، که در آنها اتصال از طریق اتم S یا N و یا کی‌لیت از طریق S و N می‌باشد [۲].



شکل ۱-۱- طرق مختلف کوئوردیناسیون تیوآمیدها

تشکیل این کمپلکس‌ها، به ماهیت فلز مرکزی، اثر گروه‌های استخلافی لیگند و شرایط تهیه‌ی کمپلکس‌ها بستگی دارد. در ترکیبات حاوی گروه‌های دهنده‌ی نیتروژن و گوگرد، وجود دو باز لوئیس شامل باز سخت (N) و باز نرم (S) جالب توجه است و اتم دهنده‌ی گوگرد دارای قطبش پذیری بیشتری نسبت به اتم نیتروژن می‌باشد.

تیوآمیدهای هتروسیکل، دارای توتومری تیون- تیول بوده و اغلب در حالت جامد یا محلول بیشتر به فرم تیون، یافت می‌شوند و می‌توانند با فلزات مختلف، تولید کمپلکس‌های تیون نمایند [۳].

در شکل (۲-۱) توتومری تیون- تیول تیوآمیدهای هتروسیکل، نشان داده شده است.

تیون با یون‌هایی با عدد اکسایش پایین ترکیب شوند، می‌توانند منجر به تشکیل ترکیبات پلیمری شوند. به عنوان مثال، (۵۴- اتیلن دی‌تیو-۱ و ۳- دی‌تیول-۲- تیون) با CuI منجر به تشکیل محصول اولیگومر $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{LH})_4]$ می‌شود. در بیشتر موارد شکل فضایی اولیگومرهای تیون و تیونات، به روش تهیه‌ی آن‌ها بستگی دارد [۶].

همچنین یون فلز مرکزی، در محل کوئوردیناسیون اتم‌های لیگند تیون، نقش مهم دارد. به عنوان مثال، در واکنش فلزات کبالت و نیکل، با لیگند اتیل- (۲- بنزوتیازولیل) مرکاپتو، لیگند از سر N,S کوئوردینه می‌شود، در حالی‌که در واکنش با فلز روی، لیگند از سر O,N کوئوردینه می‌شود [۷].

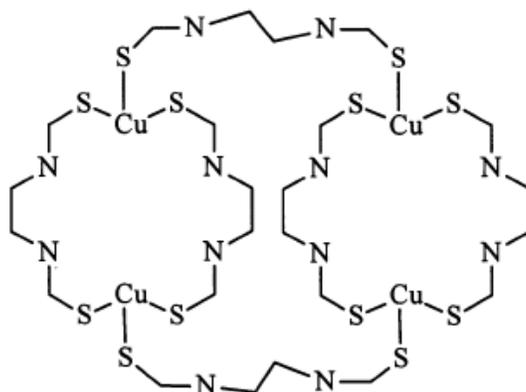
تیون‌ها می‌توانند متصل به حلقه پنج عضوی، شش و یا بیشتر باشند. تیونات‌های متصل به حلقه پنج عضوی می‌توانند به صورت تک دندانه، کی‌لیت و یا پل یافت شوند (شکل ۱-۱) و با هر دو گروه فلزات واسطه و اصلی کمپلکس دهند. تیون‌های متصل به حلقه شش عضوی نیز می‌توانند با فلزات واسطه و یا اصلی تشکیل کمپلکس دهند.

به طور مثال، کمپلکس آلی طلا به فرمول $[\text{AuCl}_2(2-(\text{dimethylaminoethyl})\text{phenyl})]$ با پیریدن-۲- تیون، کمپلکس‌های متعددی ایجاد می‌کند. در اثر پروتوناسیون، گروه دی‌متیل آمینو آریل، کوئوردینه و با شکسته شدن پیوند Au-N، کمپلکس حاصل می‌شود [۸]. تیون‌های متصل به حلقه بیش از شش عضو نیز، می‌توانند با فلزات تشکیل کمپلکس دهند. مانند ترکیب $\text{HgCl}_2(\eta^1\text{-S-LH})_2$ (سیکلوهپتان-۲- تیون = -S-LH) که در آن، گروه‌ها در اطراف Hg(II) چهاروجهی بوده و لیگند تیون، به شکل تک دندانه در ساختمان کمپلکس ظاهر می‌شود [۹].

در ترکیبات تیونات با حلقه‌های بیش از شش عضوی، عموماً لیگند، از طریق اتم‌های N و S با

فلز، کی‌لیت می‌شود و اتم مرکزی دارای آرایش هشت وجهی می‌باشد. به طور مثال در ترکیبی به فرمول $[M(CO)_2(PPh_3)_2(L)]$ که در آن لیگند، بنزو دی آزیپین-۴-تیو-۲-تیون و فلز، تکنسیم و رنیم می‌باشد، لیگند تیونات کی‌لیت ساز است [۱۰].

در ترکیب تترامر $[Cu_2(L)_3(PF_6)_2]_2$ ، هر واحد از طریق یک تیون تک دندان به واحد بعدی متصل می‌شود و دو حلقه‌ی ۱۸ عضوی ایجاد می‌شود. به طوری که اتم‌های مس، دارای محیط چهاروجهی می‌شوند. در (شکل ۱-۳) ساختار ترکیب تترامر مس، نشان داده شده است [۱۱].

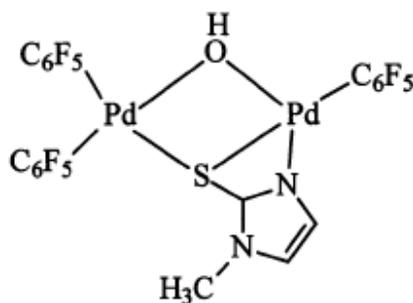


شکل ۱-۳- ترکیب تترامری $\{[Cu_2(L)_3(PF_6)_2]_2\}_n$

در ترکیبات تیونات، pH در کوئوردیناسیون نقش موثری دارد و باعث رقابت لیگندها برای کوئوردیناسیون می‌شود. در واکنش مخلوط بنزایمیدازولین-۲-تیون و KCN با $[ReOCl_5]^{2-}$ در محیط آبی، رقابت جالبی بین Cl^- و SCN^- متناسب با pH رخ می‌دهد و کمپلکس‌هایی با فرمول کلی $[ReO(\eta^1-S-LH)(OH_2)(SCN)_nCl_{3-n}]$ حاصل می‌شود، که در HCl نه نرمال، $n=1$ و در HCl شش نرمال، $n=2$ می‌باشد. در این کمپلکس‌ها، اتم مرکزی دارای آرایش هشت وجهی بوده و لیگند تیون، تک دندان می‌باشد [۱۲]. همچنین pH نقش تعیین کننده‌ای در شکل گیری لیگند، به فرم خنثی و آنیونی در کمپلکس دارد.

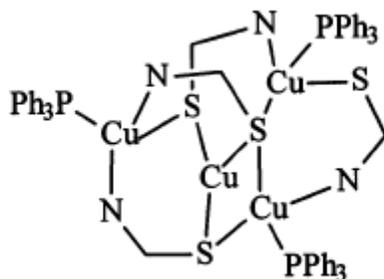
به عنوان مثال لیگند کینولین ۸-آلدئید دی‌تیو متوکسی کربونیل هیدرازون (HL)، در کمپلکس $\text{Ni(HL)Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، تنها در شرایط اسیدی قوی، به صورت لیگند خنثی عمل می‌کند [۱۳].

تیونات‌ها می‌توانند به شکل پل بین دو فلز قرار گیرند و کمپلکس‌های چند هسته‌ای تشکیل دهند. مانند ترکیب دیمری پالادیم، که در آن گوگرد، بین دو پالادیم به صورت پل قرار گرفته است. در شکل (۴-۱) ساختار این کمپلکس نشان داده شده است [۱۴].



شکل ۴-۱- ساختار دیمری ترکیب پالادیم

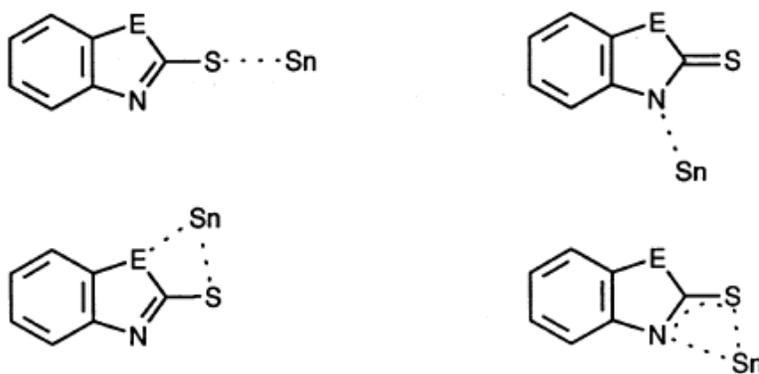
تیونات‌ها می‌توانند بین سه یون فلزی نیز، به صورت پل قرار گیرند. مانند کمپلکس تترامر $[\text{Cu(PPh}_3\text{)(MeL)}]_4$ ، که در آن گوگرد، به صورت پل بین دو و سه اتم فلز قرار گرفته است [۱۵]. در شکل (۵-۱) ساختار این کمپلکس نشان داده شده است.



شکل ۵-۱- ترکیب تترامر $[\text{Cu(PPh}_3\text{)(MeL)}]_4$

عناصر اصلی نیز همانند عناصر واسطه، با هتروسیکل‌های تیون، ایجاد کمپلکس می‌کنند. مانند فلز سنگین قلع که با ترکیبات هتروسیکل تیون، وارد واکنش می‌شود. در ترکیبات قلع با لیگندهای تیونی، ساختار کمپلکس‌ها بر اساس نوع لیگند تیوآمید، تعداد اتم فلز قلع (IV) در کمپلکس و همچنین تعداد و نوع گروه‌های آلکیل متصل شده به فلز، بررسی می‌شوند. لیگندهای تیونی به طرق مختلف به فلز قلع کوئوردینه می‌شوند [۳].

در شکل (۶-۱) کوئوردیناسیون‌های مختلف لیگندهای تیونی با فلز قلع، نشان داده شده است.



شکل ۶-۱- نحوه‌های مختلف کوئوردینه شدن تیوآمید به فلز، E=N, S, O

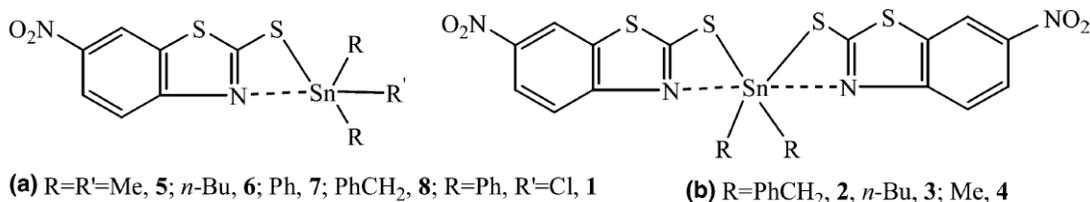
نمونه‌هایی از کمپلکس‌های قلع با ایمیدازولین -۲- تیون و مشابه‌های آن از ترکیبات آلی قلع و یا تترا هالوژنو قلع تهیه شده‌اند. مطالعات ساختاری این کمپلکس‌ها نشان می‌دهد، که لیگند در حالت جامد و محلول، به فرم تیون وجود دارد و کمپلکس‌های قلع، دارای ساختارهای دوهرمی مثلثی^۱ و همچنین هشت وجهی^۲ می‌باشند [۱۶].

1- Trigonal bipyramidal

2- Octahedral

در شکل (۷-۱)، کمپلکس‌های هشت وجهی و همچنین دوهرمی مثلثی از فلز قلع، با لیگند

(HMNBT)^۱ نشان داده شده است [۱۷].



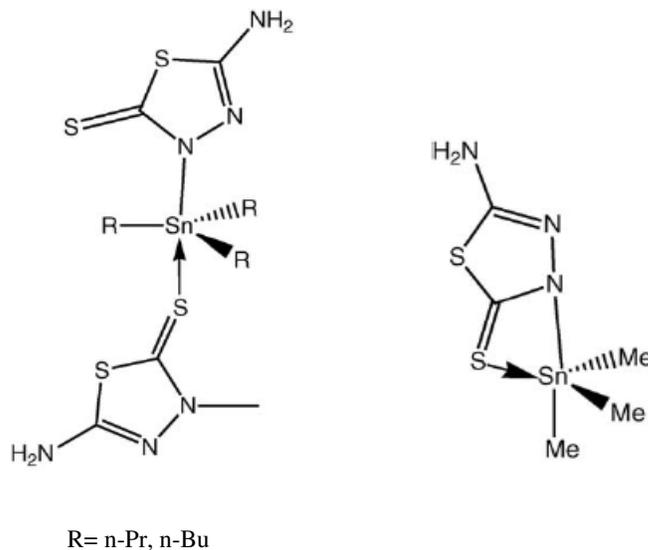
شکل ۷-۱- کمپلکس‌هایی از فلز قلع با لیگند (HMNBT)

در شکل (۸-۱)، ساختار دو نمونه از کمپلکس‌های قلع با هتروسیکل‌های تیون، نشان داده

شده است که در این کمپلکس‌ها لیگند تیون، هم از طریق اتم نیتروژن و هم از طریق اتم گوگرد،

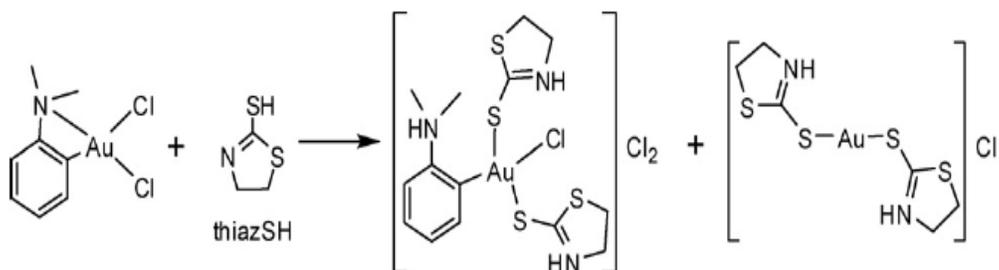
به فلز قلع کوئوردینه شده است و این نشان‌دهنده تنوع محل‌های کوئوردیناسیون لیگندهای

تیون می‌باشد [۱۸].



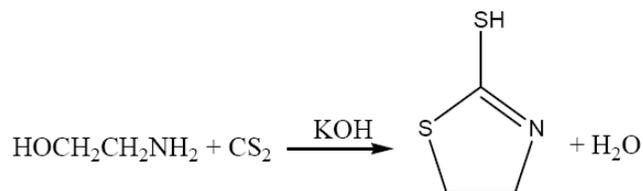
شکل ۸-۱- کمپلکس‌های قلع ترکیبات هتروسیکل

ترکیبات آلی فلزی نیز می‌توانند با تیون‌های هتروسیکل ایجاد کمپلکس کنند. مانند کمپلکس نشان داده شده در شکل (۹-۱)، که در آن لیگند (۲-تiazولین-۲-تیون) از طریق اتم گوگرد به ترکیب آلی فلزی کوئوردینه شده است [۱۹].



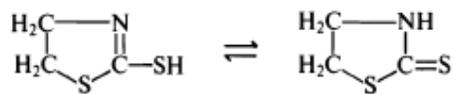
شکل ۹-۱- اتصال لیگند ۲-تiazولین-۲-تیون به ترکیب آلی فلزی

لیگند ۲-تiazولین-۲-تیون، از لیگندهای تیوآمید دارای گروه HNCS، می‌باشد که از واکنش بین اتانول آمین و کربن دی سولفید در حضور پتاسیم هیدروکسید، تحت یک واکنش SN_2 درون مولکولی، به وجود می‌آید [۲۰]. واکنش تشکیل لیگند در شکل (۱۰-۱) نشان داده شده است.



شکل ۱۰-۱- واکنش تشکیل لیگند ۲-تiazولین-۲-تیون

لیگند ۲-تiazولین-۲-تیون، دارای ایزومری تیون-تیول بوده و شامل گروه‌های $-NH-C=S$ ، $N=C-SH$ ، در تعادل تیون-تیول می‌باشد، که در شکل (۱۱-۱) نشان داده شده است.



فرم تیول

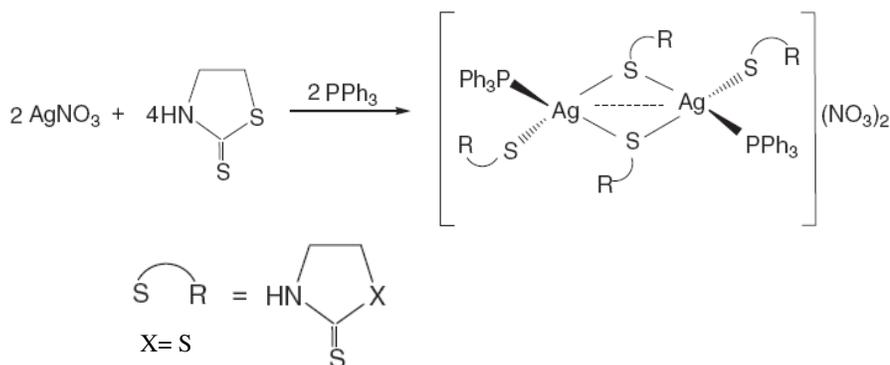
فرم تیون

شکل ۱-۱۱- ایزومری تیون- تیول، در لیگند ۲-تiazولین-۲- تیون

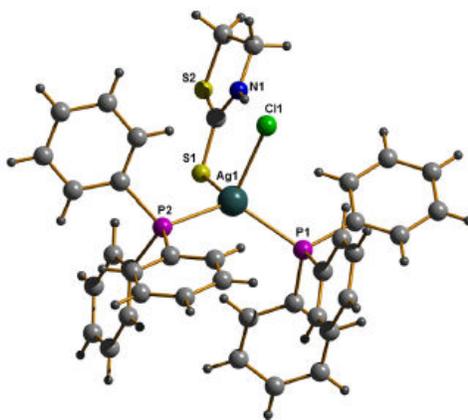
مطالعات طیف‌سنجی نشان داده است که فرم غالب لیگند، فرم تیون بوده و می‌تواند به صورت لیگند تک‌دندانه و یا چنددندانه از طریق هر دو اتم نیتروژن و گوگرد، عمل کند. این لیگند همچنین می‌تواند به صورت پل، کمپلکس‌های پلیمری را به وجود آورد. از لیگند ۲-تiazولین-۲- تیون در تشکیل کمپلکس‌های متنوعی با بیشتر فلزات واسطه و برخی فلزات اصلی نظیر آنتیموان، استفاده شده است [۲۰].

کمپلکس‌های فلزات واسطه $\text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}, \text{Hg(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(I)}, \text{Pd(II)}, \text{Pt(II)}$ با لیگند ۲-تiazولین-۲- تیون دیده شده است. این کمپلکس‌ها، نامحلول و یا دارای حلالیت بسیار کمی در اکثر حلال‌های آلی معمول، می‌باشند و این حلالیت بسیار پایین به ساختارهای پلیمری کمپلکس‌ها و اتصال بیش از یک لیگند به فلز نسبت داده می‌شود. کمپلکس‌های $[\text{Ag}_2(\eta^1\text{-S-tzdSH})_2(\mu\text{-S-tzdSH})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$ و $[\text{Ag}(\eta^1\text{-S-tzdSH})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ نمونه‌هایی از کمپلکس‌های نقره این لیگند می‌باشند [۲۱].

واکنش تشکیل کمپلکس $[\text{Ag}_2(\eta^1\text{-S-tzdSH})_2(\mu\text{-S-tzdSH})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$ در شکل (۱۲-۱) نشان داده شده است. همچنین ساختار بلور کمپلکس $[\text{Ag}(\eta^1\text{-S-tzdSH})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ ، در شکل (۱۳-۱) نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۲- واکنش تشکیل کمپلکس $[\text{Ag}_2(\eta^1\text{-S-tzdSH})_2(\mu\text{-S-tzdSH})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$



شکل ۱-۱۳- ساختار بلور کمپلکس $[\text{Ag}(\eta^1\text{-S-tzdSH})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

از جمله کاربردهای لیگند ۲-تiazولین-۲-تیون، (۲- مرکاپتوتیازولین) استفاده از آن به عنوان ماده ضد قارچ، در صنایع دارویی و همچنین به عنوان باز دارنده در برابر خوردگی در صنعت می‌باشد، زیرا این ترکیب با داشتن گوگرد و نیتروژن دارای کوئوردیناسیون‌های متنوع بوده، اما اشکال استفاده از آن به عنوان باز دارنده در صنعت، آلودگی زیست محیطی آن می‌باشد، زیرا بسیاری از بازدارنده‌های صنعتی به عنوان آلاینده وارد فاضلاب‌ها و رودخانه‌ها می‌شوند. برای کاهش آلودگی حاصل از ۲- مرکاپتو تیازولین، از روش اوزونولیز استفاده می‌شود.