بسم الله الرحمن الرحيم
الحمد لله رب العالمين الرحمن الرحيم مالك يوم الدين
اهدنا الصراط المستقيم صراط الذين
انعمت عليهم غير المغضوب عليهم
ولا الضالين

همه امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا، همدان تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب پایان نامه در مجلات، کنفراس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا (یا استاد یا استادان راهنمای پایان نامه) و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.

دانشکده شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

دررشته شیمی (گرایش معدنی)

عنوان :

سنتز و شناسایی تعدادی از لیگاند های سه پایه‌ای چند دندانه حاوی گروههای پیریدین و پیرول و کمپلکس‌های مربوطه

استاد راهنما:

پروفسور صادق صالح‌زاده

استاد مشاور:

پروفسور حسن کی‌پور

پژوهشگر:

امیر احمد رضائی

شهریور ماه ۱۳۸۹

دانشکده شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

دررشته شیمی (گرایش معدنی)

عنوان:

سنتز و شناسایی تعدادی از لیگاندهای سه پایه‌ای چند دندانه حاوی گروههای پیریدین و پیرول و کمپلکس‌های مربوطه

استاد راهنما:

پروفسور صادق صالحزاده

استاد مشاور:

پروفسور حسن کی‌پور

پژوهشگر:

امیر احمد رضائی

کمیته ارزیابی پایان‌نامه:

1- استاد راهنما: **پروفسور صادق صالحزاده**..... استاد شیمی معدنی

2- استاد مشاور: **پروفسور حسن کی‌پور**..... استاد شیمی معدنی

3- استاد مدعو: **پروفسور سید جواد سیدزاده صابونچی**..... استاد شیمی معدنی

4- استاد مدعو: **پروفسور عباس افخمی**..... استاد شیمی تجزیه

دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان‌نامه کارشناسی ارشد

آقای امیر احمد رضائی در رشته **شیمی(گرایش معدنی)**

با عنوان:

سنتز و شناسایی تعدادی از لیگاند های سه پایه ای چند دندانه حاوی گروههای پیریدین و پیرول و کمپلکس‌های مربوطه

به ارزش 8 واحد در روز یکشنبه 1389/6/7 ساعت 10 در سالن آمفی تئاتر 2 دانشکده شیمی و با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و با نمره 19/625 و درجه ..... به تصویب رسید.

هیأت داوران:

1- استاد راهنما: **پروفسور صادق صالحزاده**.....استاد شیمی معدنی

2- استاد مشاور: **پروفسور حسن کی‌پور**.....استاد شیمی معدنی

3- استاد مدعو: **پروفسور سید جواد سیدزاده صابونچی**.....استاد شیمی معدنی

4- استاد مدعو: **پروفسور عباس افخمی**.....استاد شیمی تجزیه

تشکر و قدردانی

پیش از سپاس، ناتوانی‌ام را بپذیرای بزرگ‌ی که یکایک لطف‌های بی‌شمارت را تا انتهای بی‌نهایت سپاسگزارم.

در آغاز صمیمانه‌ترین سپاس و تشکرهایم را تقدیم می‌دارم به استاد راهنمای عزیزم جناب آقای پروفسور صلاح زاده، به پاس اعتماد و کمک‌های بی‌دریغ و خالصانه‌شان و دلسوزی‌های بی‌دریغ و راهنمایی‌های سودمند این استاد فرهیخته.

از پدر و مادر مهربانم که سال‌ها با تلاشی بی‌شائبه و بدون هیچ گونه چشم داشت، امکان تحصیل با فراغ بال را برایم فراهم نمودند صمیمانه سپاسگزارم. هرآنچه که در زندگی دارم حاصل تلاش و مهر بی‌پایان این دو عزیزترین است. از برادران عزیز و خواهران مهربانم که همواره شادی‌بخش لحظات زندگی‌ام بوده‌اند صحت و صفایشان امید را در من زنده نگاه می‌دارد صمیمانه سپاسگزارم.

از عزیز مهربانم، فاطمه شاهمیدی به پاس تمام حمایت‌ها و از خودگذشتگی‌های بی‌وصفش، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از استاد مشاور گرانقدرم جناب آقای پروفسور کی‌پور به پاس آنچه به من آموخته اند بسیار تشکر می‌کنم. از استاد عزیزم جناب آقای پروفسور صابونچی که در طی این دوره افتخار شاگردی ایشان را داشتم صمیمانه سپاسگزارم. از جناب آقای پروفسور ظهیری که زحمت قرائت و داوری پایان نامه را تقبل کردند صمیمانه سپاسگزارم. از جناب آقای که در تهیه طیف‌های مورد نیاز در این پایان نامه یاری فرمودند تشکر می‌کنم. از همکاری صمیمانه آقایان زرجدیان و مضفغات و خانم‌ها قلی و نجیرانی بسیار تشکر می‌نمایم.

از تمامی دوستان عزیزم، آقایان: محمدی، سجادی نیا، تاجانی، برگه، آزادمنش، مهرنیان پور، احدی، جمشیدی، شاکری، افراز، حاجیان، خان بیگی، صابونچی، خلج، قلی ای، بیات، تاجرادی، دکتر مرتضی قانی، دکتر رضایی والا و دکتر آزادجنت.

و خانم‌ها: ثمره داغی، مرادی، شایسته، مهدویان، یعقوبی، رامه‌ها، ارژنگی، ایاقی، ثنایی و جانزی صمیمانه سپاسگزاری می‌نمایم.

سپاسگزار خدای عشق و هایم که چشم مرا به جهان از لابلای گلبرگ‌های دوگل همیشه بهار باز کرد

تقدیم به پدر و مادرم

آنچه که بودم، هستم و خواهم بود همه و همه مدیون آن‌هاست، با عطر وجودشان از عطر افشانی تمام گل‌های عالم بی‌نیازم و نیاز من همیشه بوسیدن دست‌های سخاوتمند آن‌هاست.

و

تقدیم به حمید و حامد مهربان

به پاس تمام بزرگواری‌هایشان

دانشگاه بوعلی سینا

مشخصات رساله/پایان نامه تحصیلی

عنوان:

سنتز و شناسایی تعدادی از لیگاند های سه پایه ای چند دندانه حاوی گروههای پیریدین و پیرول و کمپلکس‌های مربوطه

نام نویسنده:امیر احمد رضائی

نام استاد/اساتید راهنما: پروفسور صادق صالح زاده

نام استاد/اساتید مشاور: پروفسور حسن کی پور

:شیمی دانشکده	گروه آموزشی: شیمی معدنی	
رشته تحصیلی: شیمی	گرایش تحصیلی: شیمی معدنی	مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد
تاریخ تصویب: 1387 /7/1	تاریخ دفاع: 7/ 6 / 1389	تعداد صفحات: 143

چکیده:

این تحقیق شامل دو بخش است:

در بخش اول، یک مجموعه از لیگاندهای متقارن و نامتقارن (L1', L2, L4', L5) از واکنش تراکمی فرمیل پیریدین و فرمیل پیرول با لیگاند تتراآمین سه‌پایه‌ای آلیفاتیک تریس (3-آمینوپروپیل)آمین (tpt) و 2-آمینواتیل بیس(3-آمینوپروپیل)آمین (ppe)، سنتز و با طیف‌سنجی ^{13}CNMR,^{1}HNMR, IR ، و طیف سنجی جرمی مورد شناسایی قرار گرفتند، در مرحله بعدی کمپلکس Fe(II) با لیگاند 'L1 سنتز شد. نتایج حاصل از طیف سنجی IR، طیف سنجی جرمی و تجزیه عنصری تشکیل این کمپلکس را نشان می‌دهد. علاوه بر این ساختار بلوری اشعه - X کمپلکس Fe(II) با لیگاند 'L1 نشان می‌دهد که همه اتم‌های دهنده لیگاند به غیر از نیتروژن نوع سوم، به فلز مرکزی کئوردینه شده‌اند. کارهای تئوری انجام شده در این تحقیق نشان می‌دهد، کمپلکس فوق در حالت کم اسپین می‌باشد.

در بخش دوم، چهار لیگاند متقارن و نامتقارن بالقوه هفت‌دندانه(N7) L1, L3, L4, L6 از احیای لیگاند های باز شیف مربوطه (به ترتیب L1', L2, L4', L5) با سدیم بوروهیدرید سنتز و با تجزیه عنصری و روش‌های اسپکتروسکوپی IR،-^{13}C NMR ^{1}H و طیف‌سنجی جرمی مورد شناسایی قرار گرفتند. سپس تعدادی از کمپلکس های Cu(II) ، Cd(II) ، Mn(II) ، Ni(II) ، Zn(II) و Ag(I) با لیگاند های L1 و L4 تهیه شده و با آنالیز عنصری (CHN) ، طیف‌سنجی جرمی و IR مورد شناسایی قرار گرفتند.

لازم به ذکر است که لیگاندهای 'L1، 'L4 و L4 پیش از این گزارش شده اند.

واژه‌های کلیدی: احیای بازشیف، باز شیف، هفت‌دندانه، لیگاندهای سه‌پایه‌ای متقارن و نامتقارن ، طیف‌سنجی جرمی

فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده

مقدمه 2

1-1) پلی آمینهای طبیعی و رفتارهای بیولوژیکی آنها 2

1-1-1) لیگاند های پلی‌آمین نیتروژن دار 3

1-1-2) لیگاندهای سه‌پایه‌ای چهاردندانه 4

1-2) لیگاندهای تتراآمین سه‌پایه‌ای 5

1-2-1) نامگذاری 5

1-2-2) لیگاندهای تتراآمین سه‌پایه‌ای آلیفاتیک 5

1-2-2-1) تریس(2-آمینواتیل)آمین (tren) 5

1-2-2-2) 2-آمینواتیل‌بیس(3-آمینوپروپیل)آمین (abap) 6

1-2-2-3) تریس(3-آمینوپروپیل)آمین (trpn) 7

1-3) تعریف بازشیفها 9

1-4) احیای بازشیف 10

1-4-1) روشهای کاهش ایمین‌ها 10

1-5) سنتز کمپلکس‌های بازشیف 13

1-5-1) سنتز مستقیم بازشیف و سپس سنتز کمپلکس 13

1-5-2) سنتز بازشیف در حین تشکیل کمپلکس 14

1-6) طبقه‌بندی لیگاندهای ایمینی(بازشیف)و آمینی 15

1-6-1) کمپلکس‌های لیگاندهای بالقوه هفت دندانه 15

1-6-1-1) لیگاندهای بالقوه هفت دندانه سه پایه‌ای حاصل از تترا آمین‌های سه پایه‌ای، و کمپلکس‌های آنها 16

1-6-1-2) لیگاندهای سه پایه‌ای بالقوه هفت دندانه (N_7) پیریدینی و کمپلکس‌های حاصل از آنها 17

فهرست مطالب صفحه

3-1-6-1) لیگاندهای سه پایه‌ای بالقوه هفت دندانه (N_7) پیرولی و کمپلکس‌های حاصل از آنها 33

4-1-6-1) انواع لیگاندهای زنجیره باز سه پایه‌ای با دهندگی N_4O_3 38

مقدمه 44

1-2) مواد شیمیایی 44

2-2) وسایل و تجهیزات 44

3-2) تهیه فتالیمید 45

4-2) تهیه N-(3- برموپروپیل)فتالیمید 45

5-2) سنتز لیگاندهای تتراآمین سه‌پایه‌ای آلیفاتیک 46

1-5-2) مراحل سنتز 3،'3،''3-تری‌آمینوتری‌پروپیل‌آمین تتراهیدروکلرید 46

1-1-5-2) سنتز 3، '3- دی‌فتالیمیدودی‌پروپیل‌آمین 46

2-1-5-2) سنتز 3،'3،''3- تری‌فتالیمیدوتری‌پروپیل‌آمین هیدروبرمید 47

3-1-5-2) سنتز 3،'3،''3- تری‌آمینوتری‌پروپیل‌آمین تتراهیدروکلرید 48

2-5-2) سنتز 2،'3، ''3-تری‌آمینواتیل‌دی‌پروپیل‌آمین تتراهیدروکلرید 49

6-2) سنتز لیگاندهای بالقوه هفت دندانه (N_7) آمینی و ایمینی(باز شیف) 51

1-6-2) سنتز لیگاند (بازشیف) نامتقارن L1' 51

2-6-2) سنتز لیگاند (آمینی) نامتقارن L1 52

3-6-2) سنتز لیگاند(بازشیف) نامتقارن L2 53

4-6-2) سنتز لیگاند (آمینی) نامتقارن L3 53

5-6-2) سنتز لیگاند(آمینی) متقارن L4 54

6-6-2) سنتز لیگاند (بازشیف) متقارن L5 55

7-6-2) سنتز لیگاند(آمینی) متقارن L6 56

7-2) سنتز کمپلکس‌های فلزات واسطه دسته d با لیگاند نامتقارن L1'، $[ML1'](ClO_4)_2$ 57

1-7-2) سنتز کمپلکس $[FeL1'](ClO_4)_2$ 58

فهرست مطالب صفحه

2-8) سنتز کمپلکس‌های فلزات واسطه دسته d با لیگاند نامتقارن L1، $[ML1](ClO_4)_2$ 58

2-8-1) سنتز کمپلکس $[MnL1](ClO_4)_2$ 59

2-8-2) سنتز کمپلکس $[NiL1](ClO_4)_2$ 59

2-8-3) سنتز کمپلکس $[CuL1](ClO_4)_2$ 60

2-8-4) سنتز کمپلکس $[CdL1](ClO_4)_2$ 60

2-8-5) سنتز کمپلکس $[ZnL1](ClO_4)_2$ 60

2-8-6) سنتز کمپلکس $[AgL1](ClO_4)$ 61

2-9) سنتز کمپلکس‌های فلزات واسطه دسته d با لیگاندمتقارن L4، $[ML4](ClO_4)_2$ 61

2-9-1) سنتز کمپلکس $[ZnL4](ClO_4)_2$ 62

2-9-2) سنتز کمپلکس $[MnL4](ClO_4)_2$ 62

2-9-3) سنتز کمپلکس $[NiL4](ClO_4)_2$ 63

2-9-4) سنتز کمپلکس $[CuL4](ClO_4)_2$ 63

2-9-5) سنتز کمپلکس $[CdL4](ClO_4)_2$ 63

مقدمه 65

3-1) بررسی سنتز لیگاندهای تتراآمین سه‌پایه‌ای آلیفاتیک 65

3-1-1) بررسی طیفهای IR 65

3-1-2) برر سی طیفهای ^1HNMR 66

3-1-3) بررسی طیفهای $^{13}CNMR$ 67

3-2) بررسی سنتز لیگاند (ایمینی) نامتقارن L1' 67

3-3) بررسی سنتز لیگاند (آمینی) نامتقارن L1 69

3-4) بررسی سنتز لیگاند (ایمینی) نامتقارن L2 71

3-5) بررسی سنتز لیگاند (آمینی) نامتقارن L3 73

6-3) بررسی سنتز لیگاند (آمینی) متقارن L4 75

7-3) بررسی سنتز لیگاند (ایمینی) متقارن L5 76

8-3) بررسی سنتز لیگاند (آمینی) متقارن L6 77

9-3) بررسی سنتز کمپلکس آهن (II) با لیگاند نامتقارن 'L1، $[FeL1'](ClO_4)_2$ 78

1-9-3) بررسی ساختار X-ray کمپلکس $[FeL1'](ClO_4)_2$ 79

10-3) سنتز کمپلکس‌های فلزی با لیگاند نامتقارن L1، $[ML1](ClO_4)_2$ 82

1-10-3) بررسی طیف IR 82

2-10-3) بررسی طیف جرمی 82

3-10-3) بررسی نتایج میکروآنالیز 83

11-3) سنتز کمپلکس‌های فلزی با لیگاندمتقارن L4، $[ML4](ClO_4)_2$ 84

1-11-3) بررسی طیف IR 84

2-11-3) بررسی طیف جرمی 84

3-11-3) بررسی نتایج میکرو آنالیز 84

12-3) کارهای محاسباتی انجام شده 86

1-12-3) بررسی ساختار کمپلکس بهینه شده Fe(II) 87

13-3) بررسی و مقایسه محاسبات تئوری برای کمپلکس آهن (II)، $[FeL_{222}]^{2+}$ در حالتهای اسپینی متفاوت در شرایط تئوری و تجربی 96

فهرست جداول صفحه

جدول 1- 1 : طول پیوند نیتروژن نوع سوم با فلز مرکزی و عدد کئوردیناسیون تعدادی از کمپلکس‌ها 29

جدول 3- 1 : نتایج میکروآنالیز لیگاند L1 70

جدول 3- 2 : نتایج میکروآنالیز لیگاند L2 72

جدول 3- 3 : نتایج میکروآنالیز لیگاندL3 74

جدول 3- 4 : نتایج میکروآنالیز لیگاند L4 76

جدول 3- 5 : نتایج میکروآنالیز کمپلکس Fe(II) با لیگاند'L1 79

جدول 3- 6 : طول‌ها و زوایای پیوندی انتخابی اتمهای نیتروژن با اتم آهن در کمپلکس $[FeL1'](ClO_4)_2$ 81

جدول 3- 7 : داده‌های ساختاری کمپلکس $[FeL1'](ClO_4)_2$ 81

جدول 3- 8 : داده‌های مربوط به طیفهای IR کمپلکس‌های لیگاند L1 82

جدول 3- 9 : داده‌های مربوط به طیف جرمی کمپلکس‌های لیگاند L1 83

جدول 3- 10 : نتایج حاصل از تجزیه عنـصری مربوط به کمپلکس‌های لیگاند L1 83

جدول 3- 11 : داده‌های مربوط به طیفهای IR کمپلکس‌های لیگاند L4 84

جدول 3- 12 : داده‌های مربوط به طیف جرمی کمپلکس‌های لیگاند L4 85

جدول 3- 13 : نتایج حاصل از تجزیه عنـصری مربوط به کمپلکس‌های لیگاند L4 85

جدول 3- 14 : برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی برای کمپلکس $[FeL1']^{2+}$ در دو حالت تجربی و تئوری 89

جدول 3- 15 : مقایسه انرژی اتصال لیگاند 'L1 به اتم آهن با توجه به واکنش $^{5}Fe + L1' \rightarrow {}^{X}FeL1'^{a}$ 91

جدول 3- 16 : مقایسه پایداری نسبی کمپلکس'FeL1 بهینه شده در سطح B3LYP/LANL2MB با سه چند گانگی اسپین متفاوت 91

جدول 3- 17 : برخی از طول پیوندها (A) و زوایای پیوندی(°) و چند پارامتر ساختاری برای کمپلکس 'FeL1 95

جدول 3- 18 : برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی برای کمپلکس $[FeL_{222}]^{2+}$ در دو حالت تجربی و تئوری ... 97

جدول 3- 19 : مقایسه انرژی اتصال لیگاند L_{222} به اتم آهن با توجه به واکنش $^{5}Fe + L_{222} \rightarrow {}^{X}FeL_{222}$ 99

جدول 3- 20 : مقایسه پایداری نسبی کمپلکس FeL_{222} بهینه شده در سطح B3LYP/LANL2MB با سه چندگانگی اسپین متفاوت 99

جدول 3- 21 : برخی از طول پیوندها (A) و زوایای پیوندی(°) و چند پارامتر ساختاری برای کمپلکسFeL_{222} ... 100

فهرست شکل‌ها صفحه

شکل 1- 1 : پلی‌آمینهای طبیعی 3

شکل 1- 2 : ساختار کلی یک لیگاند سه‌پایه‌ای چهاردندانه 5

شکل 1- 3 : سنتز tren 6

شکل 1- 4 : ساختار تعدادی از لیگاندهای تتراآمین سه‌پایه‌ای آلیفاتیک 8

شکل 1- 5 : واکنش دو مرحله‌ای تهیه باز شیف 9

شکل 1- 6 : کاهش ایمینها توسط SmI_2 12

شکل 1- 7 : احیای ایمین ها توسط سدیم بورو هیدرید 12

شکل 1- 8 : واکنش تراکمی بین گروههای کربونیلی و آمینها 13

شکل 1- 9 : کمپلکس فلز روی با یک ماکروسیکل هفت دندانه (N_7) 16

شکل 1- 10 : ساختار هشت وجهی کلاهک دار 18

شکل 1- 11 : سنتز وساختار کمپلکس های آهن 19

شکل 1- 12 : لیگاند باز شیف سه پایه ای(N7) پیریدینی 20

شکل 1- 13 : کنفورماسیون ضد منشور کلاهک دار کمپلکس‌های $[M(forpy3tren)]^{2+}$ یا [ML4] 21

شکل 1- 14 : لیگاند های tren-py3 و دو مشتق آن با استخلاف متیل 22

شکل 1- 15 : سنتز و ساختار لیگاند apytren 22

شکل 1- 16: حلقه ی شش عضوی تشکیل شده در کمپلکس $[CdL](ClO_4)_2$ 24

شکل 1- 17 : (الف) ساختار کریستالی $[Cd(L1)]^{2+}$ (ب) نحوه آرایش اتمهای نیتروژن اطراف یون فلزی 24

شکل 1- 18: ساختار کریستالی کمپلکس $(Cd)^{+2}$ (الف) روش تمپلیت (ب) روش سنتز لیگاند 25

شکل 1- 19 : لیگاند سه پایه‌ای هفت دندانه TPAA 26

شکل 1- 20 : $[Htrenpicam](ClO_4)$ 27

شکل 1- 21 : سه نوع کمپلکس Zn(II) با لیگاند trenpicam 28

شکل 1- 22 : الف – کمپلکس مس با یک بازوی کئوردینه نشده، ب- تشکیل پیوند هیدروژنی در ساختار کریستالی کمپلکس مس ،ج –کمپلکس سه هسته‌ای مس 31

شکل 1- 23 : لیگاندهای بالقوه شش (bpaen) و هفت دندانه (pbpaen) 32

شکل 1- 24 : ساختار کمپلکس‌های (الف) :Ni^{2+} و (ب) :Co^{3+} 32

شکل 1- 25 : کمپلکس [Fe(pyrol)3tren] 33
شکل 1- 26 : کمپلکس [Mn(pyrol)3tren] 34
شکل 1- 27 : لیگاند هفت دندانه ایمیدازولی 35
شکل 1- 28 : لیگاندهای سه پایه‌ای پیرول آمین و تیوفن آمین 36
شکل 1- 29 : الف: ساختار لیگاند H3L- ب: ساختار کریستالی کمپلکس Cu^{2+} - ج: ساختار کریستالی کمپلکس Ni^{2+} 38
شکل 1- 30 : ساختار لیگاندهای بازشیف با اتمهای دهنده خنثی و باردار 39
شکل 1- 31 : لیگاند های سنتز شده توسط کوک 40
شکل 1- 32 : ساختار کریستالی کمپلکس شش کئوردینه آهن (III) 40
شکل 1- 33 : لیگاندهای گزارش شده توسط پیلای و همکارانش 41
شکل 1- 34 : ساختار خطی لیگاند های نامتقارن هفت دندانه سنتز شده با تترا آمین های ppe ,pee 42
شکل 1- 35 : ساختار لیگاندهای نامتقارن هفت دندانه 42
شکل 2-1 : سنتز فتالیمید 45
شکل 2-2 : سنتز N-(3-برموپروپیل)فتالیمید، 46
شکل 2-3 : سنتز 3،'3،3''- دی‌فتالیمیدودی‌پروپیل‌آمین 47
شکل 2-4 : سنتز 3،'3،3''- تری‌فتالیمیدوتری‌پروپیل‌آمین هیدروبرمید 48
شکل 2-5 : سنتز 3،'3،3''-تری‌آمینوتری‌پروپیل‌آمین تتراهیدروکلرید 49
شکل 2-6 : سنتز 2،'3،3''-تری‌آمینواتیل‌دی‌پروپیل‌آمین تتراهیدروکلرید، 50
شکل 2-7 : روش سنتز لیگاند 'L1 51
شکل 2-8 : روش سنتز لیگاند L1 52
شکل 2-9 : روش سنتز لیگاند L2 53
شکل 2-10 : روش سنتز لیگاند L3 54
شکل 2-11 : روش سنتز لیگاند L4 55
شکل 2- 12 : روش سنتز لیگاند L5 56
شکل 2- 13 : روش سنتز لیگاند L6 57

شکل 2- 14 : کمپلکس‌های نامتقارن $[ML1'](ClO_4)_2$ 58

شکل 2- 15 : کمپلکس‌های نامتقارن $[ML1](ClO_4)_2$ 59

شکل 2- 16 : کمپلکس‌های $[ML4](ClO_4)_2$ 62

شکل 3- 1 : ساختار شماره‌گذاری شده نمکهای تتراهیدروکلرید تتراآمین (الف) : tpt ، (ب) : ppe..... 66

شکل 3- 2 : نحوه‌ی شماره گذاری اتمهای لیگاند 'L1 در NMR 68

شکل 3- 3 : نحوه‌ی شماره گذاری اتمهای لیگاند L1 در NMR 70

شکل 3- 4 : نحوه‌ی شماره گذاری اتمهای لیگاند L2 در NMR 72

شکل 3- 5 : نحوه‌ی شماره گذاری اتمهای لیگاند L3 در NMR 74

شکل 3- 6 : نحوه‌ی شماره گذاری اتمهای لیگاند L4 در NMR 75

شکل 3- 7 : نحوه‌ی شماره گذاری اتمهای لیگاند L5 در NMR 77

شکل 3- 8 : نحوه‌ی شماره گذاری اتمهای لیگاند L6 در NMR 78

شکل 3- 9 : ساختار مولکولی $[FeL1']^{+2}$ در حالت جامد (اتمهای هیدروژن و یونهای پرکلرات برای وضوح بیشتر حذف شده‌اند) 80

شکل 3- 10 : نمایش شکافتگی اربیتال های d در میدان هشت وجهی 87

شکل 3- 11 : اثر اشغال اربیتال بر روی فاصله لیگاند – فلز در کمپلکس های لیگاند L_{222} 88

شکل 3- 12 : شماره گذاری نیتروژنها در ساختار کمپلکس بهینه شده $[FeL1']^{2+}$ 92

شکل 3- 13 : پارامترهای A و C 93

شکل 3 – 14 : ارتباط نزدیک شدن نیتروژن نوع سوم به فلز مرکزی با تغییر اندازه‌ی مثلث A و در نتیجه تغییر زوایای اطراف این اتم در لیگاند'L1 94

شکل 3 – 15 : ارتباط زوایای C-N(1)-C و C-N(1)-Fe با الف : کئوردینه شدن ب : کئوردینه نشدن نیتروژن نوع سوم به فلز مرکزی در کمپلکس 'FeL1 94

شکل 3- 16 : شماره گذاری نیتروژنها در ساختار کمپلکس بهینه شده $[FeL_{222}]^{2+}$ 96

فهرست طیف‌ها صفحه

طیف(1)- طیفIR نمک تترا آمین سه پایه‌ای چهاردندانه tpt.4HCl. H_2O در KBr 103

طیف(2)- طیف IR نمک تترا آمین سه پایه‌ای چهاردندانه ppe.4HCl. $2.5H_2O$ در KBr 103

طیف(3)- طیف ^{1}HNMR نمک تترا آمین سه پایه‌ای چهاردندانه tpt.4HCl.H_2O در D_2O 104

طیف(4)- طیف ^{1}HNMR نمک تترا آمین سه پایه‌ای چهاردندانه ppe.4HCl. $2.5H_2O$ در D_2O 104

طیف(5)- طیف ^{13}CNMR نمک تترا آمین سه پایه‌ای چهاردندانه tpt.4HCl.H_2O در D_2O 105

طیف(6)- طیف ^{13}CNMR نمک تترا آمین سه پایه‌ای چهاردندانه ppe.4HCl. $2.5H_2O$ در D_2O 105

طیف(7)- طیف IR لیگاند 'L1 که به صورت Neat گرفته شده است 106

طیف(8)- طیف ^{1}HNMR لیگاند 'L1 در حلال $CDCl_3$ 106

طیف(9)- طیف ^{13}CNMR لیگاند 'L1 در حلال $CDCl_3$ 107

طیف(10)- طیف uv /vis لیگاند'L1 در حلال متانول 107

طیف(11)- طیف IR لیگاند L1 که به صورت Neat گرفته شده است 108

طیف(12)- طیف ^{1}HNMR لیگاند L1 در حلال $CDCl_3$ 108

طیف(13)- طیف ^{13}CNMR لیگاند L1 در حلال $CDCl_3$ 109

طیف(14)- طیف uv /vis لیگاند L1 در حلال متانول 109

طیف(15)- مقایسه طیف uv /vis لیگاند'L1 و L1 در حلال متانول 110

طیف(16)- طیف جرمی لیگاند L1 (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی (پائین) 110

طیف(17)- طیف IR لیگاند L2 به که صورت Neat گرفته شده است 111

طیف(18)- طیف 1HNMR لیگاند L2 در حلال $CDCl_3$ 111

طیف(19)- طیف ^{13}CNMR لیگاند L2 در حلال $CDCl_3$ 112

طیف(20)- طیف uv /vis لیگاندL2 در حلال متانول 112

طیف(21)- طیف جرمی لیگاند L2 (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین) 113

طیف(22)- طیفIR لیگاند L3 که به صورت Neat گرفته شده است 114

طیف(23)- طیف ^{1}HNMR لیگاند L3 در حلال $CDCl_3$ 114

طیف(24)- طیف ^{13}CNMR لیگاند L3 در حلال $CDCl_3$ 115

طیف(25)- طیف uv /vis لیگاندL3 در حلال متانول 115

طیف(26)- مقایسه طیف uv /vis لیگاند L2 و L3 در حلال متانول 116
طیف(27)- طیف جرمی لیگاند L3 (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین) 116
طیف(28)- طیف IR لیگاند L4 که به صورت Neat گرفته شده است 117
طیف(29)- طیف ^{1}HNMR لیگاند L4 در حلال $CDCl_3$ 117
طیف(30)- طیف ^{13}CNMR لیگاند L4 در حلال $CDCl_3$..... 118
طیف(31)- طیف uv /vis لیگاند L4 در حلال متانول..... 118
طیف(32)- طیف جرمی لیگاند L4 (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین) 119
طیف(33)- طیف IR لیگاند L5 به که صورت Neat گرفته شده است 119
طیف(34)- طیف uv /vis لیگاند L5 در حلال متانول..... 120
طیف(35)- طیف جرمی لیگاند L5 120
طیف(36)- طیف IR لیگاند L6 به که صورت Neat گرفته شده است 121
طیف(37)- طیف uv /vis لیگاند L6 در حلال متانول..... 121
طیف(38)- مقایسه طیف uv /vis لیگاند L5 و L6 در حلال متانول..... 122
طیف(39)- طیف جرمی لیگاند L6 (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین) 122
طیف(40)- طیف IR کمپلکس $[Fe\ L1'](ClO_4)_2$ در پارافین..... 123
طیف(41)- طیف جرمی کمپلکس $[FeL1'](ClO_4)_2$ (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین)..... 123
طیف(42)- طیف IR کمپلکس $[MnL1](ClO_4)_2$ در KBr..... 124
طیف(43)- طیف جرمی کمپلکس $[MnL1](ClO_4)_2$ (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین) 124
طیف(44)- طیف IR کمپلکس $[NiL1](ClO_4)_2$ در KBr 125
طیف(45)- طیف جرمی کمپلکس $[NiL1](ClO_4)_2$ (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین)..... 125
طیف(46)- طیف IR کمپلکس $[CuL1](ClO_4)_2$ در KBr..... 126
طیف(47)- طیف جرمی کمپلکس $[CuL1](ClO_4)_2$ (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین) 126
طیف(48)- طیف IR کمپلکس $[CdL1](ClO_4)_2$ در KBr..... 127
طیف(49)- طیف جرمی کمپلکس $[CdL1](ClO_4)_2$ (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین) 127
طیف(50)- طیف IR کمپلکس $[ZnL1](ClO_4)_2$ در KBr..... 128

فهرست طیف‌ها صفحه

طیف(51)- طیف جرمی کمپلکس $[ZnL1](ClO_4)_2$ (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین) 128
طیف(52)- طیف IR کمپلکس $[AgL1]ClO_4$ در KBr 129
طیف(53) طیف جرمی کمپلکس $[AgL1]ClO_4$ (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین)..... 129
طیف(54)- طیف IR کمپلکس $[ZnL4](ClO_4)_2$ در KBr 130
طیف(55)- طیف جرمی کمپلکس $[ZnL4](ClO_4)_2$ (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین) 130
طیف(56)- طیف IR کمپلکس $[MnL4](ClO_4)_2$ در KBr 131
طیف(57)- طیف جرمی کمپلکس $[MnL4](ClO_4)_2$ (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین) 131
طیف(58)- طیف IR کمپلکس $[NiL4](ClO_4)_2$ در KBr 132
طیف(59)- طیف جرمی کمپلکس $[NiL4](ClO_4)_2$ (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین)..... 132
طیف(60)- طیف IR کمپلکس $[CuL4](ClO_4)_2$ در KBr 133
طیف(61)- طیف جرمی کمپلکس $[CuL4](ClO_4)_2$ (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین) 133
طیف(62)- طیف IR کمپلکس $[CdL4](ClO_4)_2$ در KBr 134
طیف(63)- طیف جرمی کمپلکس $[CdL4](ClO_4)_2$ (بالا) همراه با الگوی ایزوتوپی(پائین) 134

پیشگفتار

امروزه تهیه و شناسایی کمپلکس‌های فلزی با لیگاندهای سه پایه‌ای چند دندانه امکان تحقیق و پژوهش در زمینه‌های مختلف اعم از علم مواد، کاتالیزور، فرآیندهای جداسازی ، پزشکی و بسیاری از علوم دیگر را فراهم می‌سازد.

از اینرو لیگاندهای باز شیف به دلیل خصوصیات ساختاری، فیزیکی و شیمیایی ویژه به میزان وسیع مورد تحقیق قرار گرفته‌اند، در صورتی که لیگاندهای حاصل از احیای بازشیف‌ها نیز به دلیل کاربردهای فراوان، پایداری و سهولت استفاده بیشتر نسبت به لیگاندهای بازشیف امروزه مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته‌اند.

کمپلکس‌های فلزی لیگاندهای حاصل از احیای باز شیف‌ها ی سه‌پایه‌ای به عنوان یکی از فعالترین شبه SOD ها شناخته شده است. SOD ها متالو آنزیم هایی هستند که تفکیک آنیون سوپراکسید را در موجوات زنده در مقابل بیماری ها تشکیل می‌دهند.

با توجه به گستردگی کاربرد این کمپلکس‌ها سنتز لیگاندهای احیا شده و تمایل کئوردینه شدن آنها به یون‌های فلزی مختلف، در این پروژه ابتدا تتراآمین‌های مورد نظر ساخته‌شد، سپس از واکنش تراکمی آنها با آلدهیدهای مورد نظر(فرمیل پیریدین و فرمیل پیرول) باز شیف‌های مربوطه تهیه شد. در مرحله بعدی با استفاده از سدیم بوروهیدرید لیگاندهای ایمینی را احیا کرده و کمپلکس-های آنها را با برخی از یونهای فلزات واسطه تهیه و مورد بررسی قرار گرفت.