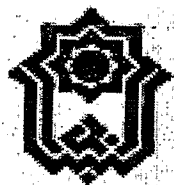


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



۱۳۱۳



دانشگاه بوعلی سینا
دانشکده شیمی

پایان نامه ارائه شده به عنوان بخشی از فعالیتهای تحصیلی لازم جهت اخذ درجه دکترای شیمی در
گرایش معدنی

تحت عنوان:

سنتز و شناسایی تعدادی از کمپلکس های فلزی بزرگ حلقه و بزرگ غیر حلقه ای
مشتق شده از برخی از لیگاند های سه پایه ای حاوی گروه های پیریدین، آمین و
کربوکسیلات

توسط:

رضا گلبداغی

استاد راهنما:

دکتر صادق صالح زاده

استاد مشاور:

پروفسور حسن کی پور

۱۳۸۸/۱۱/۱۵

مورد اطلاعات درون علمی بزرگ
تست شده

شهریور ۱۳۸۸

۱۳۱۴۴۸

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



دانشگاه تبریز
دانشکده شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه دکترا (Ph.D) در شیمی معدنی

عنوان:

سنتز و شناسایی تعدادی از کمپلکس های فلزی بزرگ حلقه و بزرگ غیر حلقه ای مشتق شده از برخی از لیگاند های سه پایه ای حاوی گروه های پیریدین، آمین و کربوکسیلات

توسط:

رضا گلبداغی

استاد راهنما:

دکتر صادق صالح زاده

استاد مشاور:

پروفسور حسن کی پور

این پایان نامه به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای دریافت درجه دکترا (Ph.D) در

گرایش شیمی معدنی

توسط اعضای هیأت داوران با درجه تصویب و ارزیابی شد.

کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱- دکتر صادق صالح زاده (دانشیار شیمی معدنی، رئیس جلسه)

۲- پروفسور حسن کی پور (استاد شیمی معدنی، استاد مشاور)

۳- پروفسور سید جواد صابونچی (استاد شیمی معدنی، داور داخلی)

۴- پروفسور عباس افخمی (استاد شیمی تجزیه، داور داخلی)

۵- پروفسور سعید امانی (استاد شیمی معدنی، دانشگاه اراک، داور خارجی)

۶- دکتر ولی آ. میرخانی (استاد شیمی معدنی، دانشگاه اصفهان، داور خارجی)



دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه دکترا (Ph. D)
آقای رضا گلبداغی در رشته شیمی (گرایش معدنی)

با عنوان:

سنتر و شناسایی تعدادی از کمپلکس های فلزی بزرگ حلقه و بزرگ غیر حلقه ای مشتق شده از برخی از لیگاند های سه پایه ای حاوی گروه های پیریدین، آمین و کربوکسیلات

به ارزش ۲۴ واحد در روز چهارشنبه ۸۸/۶/۲۵ ساعت ۱۴ در سالن آمفی تئاتر ۲

دانشکده شیمی و با حضور دانشجویان و اعضای هیأت داوران زیر برگزار شد و

با نمره و درجه به تصویب رسید.

کمیته ارزیابی پایان نامه:

- ۱- دکتر صادق صالح زاده (دانشیار شیمی معدنی، رئیس جلسه)
- ۲- پروفسور حسن کی پور (استاد شیمی معدنی، استاد مشاور)
- ۳- پروفسور سید جواد صابونچی (استاد شیمی معدنی، داور داخلی)
- ۴- پروفسور عباس افخمی (استاد شیمی تجزیه، داور داخلی)
- ۵- پروفسور سعید امانی (استاد شیمی معدنی، دانشگاه اراک، داور خارجی)
- ۶- پروفسور ولی آ. میر خانی (استاد شیمی معدنی، دانشگاه اصفهان، داور خارجی)

تقدیم به:

مادر مهربانم

الهی مهربانی، فداکاری و صبر که هر چه دارم بعد از خدا از دعای

خیر اوست

او که مهر بی دریغش را پایانی نیست.

پدر بزرگوالم

که لحظه لحظه زیستنم را در سایه بزرگواری و دانایی اش آسودم

و وجود پر افتخارش سایه ایست جاودانه بر فراز سربلندی های

من

برادران و خواهران عزیزم

استاد گرامیم

جناب دکتر صالح زاده

نخستین سپاس به پیشگاه حضرت دوست، که هرچه داریم از سر لطف اوست. خدا را شکر می‌کنم که به من توفیق داد که در این مسیر قرار بگیرم و بتوانم در حد توانم از عهده وظایفم برآیم.

سزاوار است از تمامی عزیزانی که در انجام این پروژه مرا یاری کردند سپاسگذاری نمایم. از پدر و مادر عزیزم که دلخوشی‌های امروزم را مدیون دلوایسی‌ها و انتظارات‌های همیشگی‌شان هستم، نهایت احترام و سپاس را دارم.

از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر صادق صالح زاده که همواره در طول انجام این پژوهش و همچنین در طول دوران تحصیل به عنوان استاد و دوستی صمیمی از راهنمایی‌ها و محبت‌های ارزنده‌شان برخوردار بودم و در همه حال با جدیت، حساسیت و دقت فراوان مرا بی‌دریغ یاری نمودند، صمیمانه تشکر می‌کنم.

از استاد مشاور عزیزم، جناب پروفسور کی پور به خاطر تمام محبت‌ها و کمک‌هایشان سپاسگذارم. از استاد گرانقدر، جناب پروفسور صابونچی که از کلاس‌های تئوری ایشان بهره‌بردم و زحمت مطالعه و داوری این پایان‌نامه را پذیرفتند، تشکر می‌کنم.

از اساتید بزرگوار، جناب پروفسور امانی و پروفسور میرخانی که به عنوان داوران خارجی زحمت مطالعه و داوری این پایان‌نامه را پذیرفتند، قدردانی می‌نمایم.

از استاد گرامی جناب پروفسور افخمی که زحمت مطالعه و داوری این پایان‌نامه را پذیرفتند، قدردانی می‌نمایم.

از اساتید محترم دانشگاه، دکتر عزیزیان، دکتر قربانی، دکتر هاشمی، دکتر خرم‌آبادی، دکتر صابین، دکتر حبیبی، دکتر نعمت‌الهی، دکتر زارعی تشکر می‌کنم.

همچنین از دوستان عزیزم، جناب دکتر آزادبخت، دکتر نعمت‌طلب، دکتر رضائی، دکتر دهقان، دکتر دادرسی، دکتر چهاردولی، دکتر کلوری، دکتر نوروزی، آقای شایان، آقای ملکی، آقای الماسی، آقای رحمانی، آقای فرجی، آقای احمدی و آقای رحمتی تشکر می‌کنم.

از دوستان عزیزم جناب دکتر ویسی و آقای امیری تشکر ویژه می‌کنم. از خانم‌ها، دکتر جداییان، لیاقتی، شایسته، اخلاقی، شهریاری، ارژنگی، راهپیمان، خدابنده و مهران تشکر می‌کنم.

از تیم تحقیقاتی دکتر صالح زاده، برادر عزیزم جناب آقای مهدی بیات، آقای شوشتری، قلی‌ئی، محمد یاری، رضائی و خانم‌ها مرادی، یعقوبی، قره‌داغی و مهدویان به خاطر همراهی‌های همیشگی‌شان سپاسگزارم.

از همکاری آقایان چهاردولی عزیز، فرهاد صفت، زبردیان، مصنفات، علیزاده، سجادی و خانم‌ها قائمی، نادری و رنجبران سپاسگزارم.

از تمامی دوستانم در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شیمی معدنی، شیمی آلی، شیمی تجزیه، شیمی کاربردی و شیمی فیزیک کمال تشکر را دارم.

و با تشکر از کلیه عزیزانی که ذکر نامشان مقدور نیست. نامشان زمزمه نیمه شب مستان باد تا نگویند که از یاد فراموشانند.

رضا گلبداغی

نام خانوادگی: گلبدازی	نام: رضا
عنوان پایان نامه:	
سنتز و شناسایی تعدادی از کمپلکس های فلزی بزرگ حلقه و بزرگ غیر حلقه ای مشتق شده از برخی از لیگاند های سه پایه ای حاوی گروه های پیریدین، آمین و کربوکسیلات	
استاد راهنما: دکتر صادق صالح زاده	استاد مشاور: پروفسور حسن کی پور
مقطع تحصیلی: دکتری	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	
دانشگاه: بوعلی سینا	دانشکده: شیمی
تاریخ دفاعیه: ۸۸/۶/۲۵	
تعداد صفحه: ۲۳۲	
واژه های کلیدی: کمپلکس بزرگ حلقه ای، کمپلکس بزرگ غیر حلقه ای، لیگاند باز شیف	
چکیده:	
<p>در این پروژه سنتز و شناسایی تعدادی کمپلکس باز شیف بزرگ حلقه ای و بزرگ غیر حلقه ای از فلزات مختلف عناصر واسطه گزارش شده است. ابتدا سنتز و شناسایی سه کمپلکس Ni(II)، Cd(II) و Cu(II) با یک نوع لیگاند باز شیف N₅ گزارش شده است. پس از آن سه لیگاند چهار دندانه N₄ حاوی گروه پیریدین (L_{22py}، L_{23py}) و سه لیگاند چهار دندانه N₃O حاوی گروه کربوکسیلات (HL¹، HL²، HL³) مطابق مرجع سنتز شدند. سپس سنتز و شناسایی کمپلکس های دو هسته ای از Ni(II) با لیگاندهای L_{22py}، L_{23py}، L_{33py} گزارش شده است. پس از آن سنتز و شناسایی کمپلکس های باز شیف بزرگ غیر حلقه ای Mn(II) و Cd(II) از لیگاند L_{22py} با فرمیل پیریدین در حضور این یون ها و کمپلکس های باز شیف لیگاندهای HL¹، HL²، HL³ با ۵- برمو سالیسیل آلدهید در حضور یون های Gd(III) و La(III) گزارش شده است. همچنین سنتز و شناسایی سه کوکریستال باز شیف بزرگ حلقه ای Mn(II) از لیگاند های L_{22py}، L_{23py}، L_{33py} با آلدهید ۲ و ۶- دی فرمیل ۴- متیل فنول گزارش شده است. در پایان نیز سنتز و شناسایی چند کمپلکس ماکروسیکل Cd(II) و Mn(II) از لیگاندهای L_{22py} و L_{33py} با دو نوع آلدهید حاوی اکسیژن گزارش شده است. به علاوه NMR کلیه کمپلکس های Cd(II) گزارش شده در این پروژه مورد مطالعه قرار گرفته است.</p>	
$L_{22py} = \{N[(CH_2CH_2NH_2)_2CH_2C_5H_4N]\}$	
$L_{23py} = \{N[(CH_2CH_2NH_2)(CH_2CH_2CH_2NH_2)CH_2C_5H_4N]\}$	
$L_{33py} = \{N[(CH_2CH_2NH_2)_3CH_2C_5H_4N]\}$	
$HL^1 = \{N[(CH_2CH_2NH_2)_2CH_2COOH]\}$	
$HL^2 = N\{[(CH_2)_2NH_2][(CH_2)_3NH_2]CH_2COOH\}$	
$HL^3 = \{N[(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2CH_2COOH]\}$	

فهرست مطالب

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده

۱- مقدمه.....	۲
۱-۱- پلی آمین ها.....	۳
۱-۱-۱- لیگاندهای تترا آمین سه پایه ای.....	۳
۱-۱-۱-۱- سنتز لیگاندهای تترا آمین سه پایه ای.....	۵
۱-۱-۱-۲- شیمی فضایی لیگاندهای تترا آمین سه پایه ای.....	۵
۲- تشکیل باز شیف.....	۶
۳-۱- سنتز کمپلکس های باز شیف.....	۷
۱-۳-۱- سنتز مستقیم باز شیف و سپس سنتز کمپلکس.....	۸
۲-۳-۱- سنتز باز شیف در حین تشکیل کمپلکس.....	۸
۴-۱- کمپلکس های باز شیف بزرگ حلقه ای و بزرگ غیر حلقه ای.....	۸
۱-۴-۱- کمپلکس های شیف باز های بزرگ حلقه ای و بزرگ غیر حلقه ای مشتق شده از برخی از تری آمین.....	۱۱
۱-۱-۴-۱- برخی از کمپلکس های بزرگ حلقه ای شیف بازهای مشتق شده از تری آمین ها با دهندگی N_4 حاوی پیریدین.....	۱۱
۱-۴-۱-۲- کمپلکس های بزرگ غیر حلقه ای شیف بازهای مشتق شده از تعدادی از تری آمین ها با دهندگی N_5 حاوی پیریدین.....	۱۲
۲-۴-۱- کمپلکس های لیگاندهای سه پایه ای تترا آمین های L_{22py} ، L_{23py} و L_{33py} حاوی پیریدین.....	۱۴
۳-۴-۱- کمپلکس های بزرگ غیر حلقه ای باز شیف حاصل از لیگاندهای تترا آمین با دهندگی N_4O و N_4O_2 حاوی گروه پیریدین.....	۲۰
۴-۴-۱- کمپلکس های بزرگ غیر حلقه ای باز شیف حاصل از لیگاندهای تترا آمین با دهندگی N_5 حاوی گروه پیریدین.....	۲۳

۵-۴-۱- کمپلکس های بزرگ غیر حلقه ای باز شیف لیگاندهای تترا آمین با دهندگی N ₇ حاوی گروه پیریدین.....	۲۴
۶-۴-۱- کمپلکس های [1+1] بزرگ حلقه ای باز شیف لیگاند تترا آمین L _{33py}	۲۶
۷-۴-۱- کمپلکس های [2+2] بزرگ حلقه ای باز شیف لیگاندهای تترا آمین L _{33py} و L _{22py}	۲۹

فصل دوم : سنتز و شناسائی سه کمپلکس Ni(II) ، Cd(II) و Cu(II) شیف باز پنج دندانه

(N₅) حاوی گروه پیریدین ؛ مطالعات تئوری، X-ray و NMR

۱-۲- مقدمه.....	۴۰
۲-۲- کار های تجربی.....	۴۲
۱-۲-۲- مواد شیمیائی.....	۴۲
۲-۲-۲- وسایل و تجهیزات.....	۴۲
۳-۲-۲- کریستالوگرافی.....	۴۲
۴-۲-۲- کارهای محاسباتی.....	۴۳
۵-۲-۲- سنتز.....	۴۳
۱-۵-۲-۲- سنتز کمپلکس (۱) : [NiL ₃₃ (MeOH)](ClO ₄) ₂ .MeOH.....	۴۳
۲-۵-۲-۲- سنتز کمپلکس (۲) : [CdL ₃₃ (NO ₃)]ClO ₄	۴۶
۳-۵-۲-۲- سنتز کمپلکس (۳) : [CuL ₃₃](ClO ₄) ₂	۴۷
۳-۲- بحث و نتیجه گیری.....	۴۹
۱-۳-۲- بررسی ساختار بلورهای اشعه X.....	۴۹
۴-۲- مطالعات DFT و محاسبات کوانتوم آغازین.....	۵۲
۵-۲- نتیجه.....	۵۳

فصل سوم : سنتز ، شناسائی و بررسی خواص مغناطیسی سه کمپلکس جدید دو هسته ای Ni(II) حاصل از تعدادی از لیگاندهای سه پایه ای چهار دندانه (N₄) حاوی گروه های

پیریدین و آمین

۶۱	۱-۳-۱- مقدمه.....
۶۴	۲-۳-۲- کارهای تجربی.....
۶۴	۱-۲-۳- مواد شیمیایی.....
۶۴	۲-۲-۳- وسایل و تجهیزات.....
۶۵	۳-۲-۳- کریستالوگرافی.....
۶۵	۴-۲-۳- سنتز.....
۶۵	۱-۴-۲-۳- مراحل تهیه لیگاند (L ¹) $\{N[(CH_2CH_2NH_2)_2CH_2C_5H_4]\} \cdot 3HCl$
۶۵	۱-۴-۲-۳-۱- تهیه ۲،۲- دی فتالیمیدو اتیل آمین.....
۶۵	۲-۴-۲-۳-۲- تهیه بیس (۲- فتالیمیدو اتیل) (پیریدین ۲- ایل متیل) آمین.....
۶۶	۳-۴-۲-۳-۱- تهیه لیگاند L _{22py}
۶۶	۲-۴-۲-۳-۲- تهیه لیگاند L _{23py}
۶۶	۳-۴-۲-۳-۳- تهیه لیگاند L _{33py}
۶۶	۱-۳-۱-۴-۳-۱- تهیه کمپلکس (۱) $[\{Ni(L_{22py})Cl\}_2](ClO_4)_2$
۶۸	۱-۲-۴-۲-۲- تهیه کمپلکس (۲) $[\{Ni(L_{23py})Cl\}_2](ClO_4)_2$
۶۹	۲-۳-۴-۳-۳-۱- تهیه کمپلکس (۳) $[\{Ni(L_{33py})Cl\}_2](ClO_4)_2$
۷۰	۳-۳- بحث و نتیجه گیری.....
۷۱	۱-۳-۳- بررسی ساختار بلور های اشعه X.....
۷۳	۴-۳- مطالعات مغناطیسی.....
۷۴	۵-۳- نتیجه.....

فصل چهارم : سنتز و شناسائی تعدادی از کمپلکس های شیف باز بزرگ غیر حلقه ای حاوی

گروه پیریدین یا کربوکسیلات

- ۱-۴-۱- مقدمه..... ۸۲
- ۲-۴-۲- کار های تجربی..... ۸۴
- ۱-۲-۴- مواد شیمیائی..... ۸۴
- ۲-۲-۴- وسایل و تجهیزات..... ۸۴
- ۳-۲-۴- کریستالوگرافی..... ۸۵
- ۴-۲-۴- کارهای محاسباتی..... ۸۵
- ۲-۵-۴- سنتز..... ۸۵
- ۱-۲-۵-۴- سنتز کمپلکس (۱) : $[Cd(L_{22pyfp})NO_3](ClO_4).H_2O$ ۸۵
- ۲-۲-۵-۴- سنتز کمپلکس (۲) : $[Mn(L_{22pyfp})Cl](ClO_4).MeOH$ ۸۸
- ۷-۴-۱- تهیه لیگاند $(HL^1) \{N[(CH_2CH_2NH_2)_2CH_2COOH]\}$. $3HCl.2H_2O$ ۹۰
- ۱-۷-۴-۱- تهیه کمپلکس های برخی از یون های فلزی با لیگاندهای HL^1 ، HL^2 و HL^3 ۹۰
- ۱-۱-۷-۴-۱- تهیه کمپلکس های برخی از یون های فلزی با لیگاند H_2L^1 ۹۰
- ۲-۱-۷-۴-۲- تهیه کمپلکس (۳) : Gd^{3+} با HL^1 ۹۰
- ۳-۱-۷-۴-۳- تهیه کمپلکس (۴) : La^{3+} با HL^1 ۹۰
- ۴-۱-۷-۴-۴- تهیه کمپلکس (۵) : La^{3+} با HL^2 ۹۱
- ۵-۱-۷-۴-۵- تهیه کمپلکس (۶) : La^{3+} با HL^2 ۹۱
- ۶-۱-۷-۴-۶- تهیه کمپلکس (۷) : La^{3+} با HL^3 ۹۱
- ۷-۱-۷-۴-۷- تهیه کمپلکس (۸) : La^{3+} با HL^3 ۹۱
- ۳-۴-۳- بحث و نتیجه گیری..... ۹۱
- ۱-۳-۴-۱- سنتز و شناسایی..... ۹۲
- ۱-۱-۳-۴-۱- بررسی ساختار بلورهای اشعه X..... ۹۲

۹۴.....	۲-۱-۳-۴ مطالعات NMR.....
۹۵.....	۳-۱-۳-۴ محاسبات مکانیک آغازین و مطالعات DFT.....

فصل پنجم : سنتز و شناسائی سه کمپلکس جدید [2+2] ماکروسیکل شیف باز Mn(II)

حاوی دو بازوی جانبی پیریدینی

۱۰۷.....	۱-۵ مقدمه.....
۱۱۱.....	۲-۵ کارهای تجربی.....
۱۱۱.....	۱-۲-۵ مواد شیمیایی.....
۱۱۱.....	۲-۲-۵ وسایل و تجهیزات.....
۱۱۱.....	۳-۲-۵ کریستالوگرافی.....
۱۱۱.....	۴-۲-۵ سنتز.....
۱۱۲.....	۱-۴-۲-۵ تهیه کمپلکس $[\{Mn_2(H_2L_1)Cl(H_2O)\}_2(\mu-Cl)_2][Mn_2(H_2L_1)(H_2O)_2](ClO_4)_6Cl_2$
۱۱۳.....	۲-۴-۲-۵ تهیه کمپلکس $[\{Mn_2(H_2L_2)Cl(H_2O)\}_2(\mu-Cl)_2][Mn_2(H_2L_2)(H_2O)_2](ClO_4)_6Cl_2$
۱۱۴.....	۳-۴-۲-۵ تهیه کمپلکس $[\{Mn_2(H_2L_3)Cl(H_2O)\}_2(\mu-Cl)_2][Mn_2(H_2L_3)(H_2O)_2](ClO_4)_6Cl_2$
۱۱۶.....	۳-۵ بحث و نتیجه گیری.....
۱۱۷.....	۱-۳-۵ بررسی ساختار بلوری اشعه X.....

فصل ششم : سنتز و شناسائی تعدادی کمپلکس جدید [1+1] ماکروسیکل شیف باز Cd(II)

و Mn(II) حاوی یک بازوی جانبی پیریدینی

۱۳۰.....	۱-۶ مقدمه.....
۱۳۴.....	۲-۶ کارهای تجربی.....
۱۳۴.....	۱-۲-۶ مواد شیمیایی.....
۱۳۴.....	۲-۲-۶ وسایل و تجهیزات.....
۱۳۵.....	۳-۲-۶ کریستالوگرافی.....
۱۳۵.....	۴-۲-۶ سنتز.....

صفحه	عنوان
۱۳۵	۴-۲-۶ سنتز.....
۱۳۵	۴-۲-۶-۱ سنتز کمپلکس (۱) $[\text{Cd}_2\text{L}_2^1\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$: (۱)
۱۳۷	۴-۲-۶-۲ سنتز کمپلکس (۲) $[\text{MnL}^1\text{Cl}](\text{ClO}_4)$: (۲)
۱۳۸	۴-۲-۶-۳ سنتز کمپلکس (۳) $[\text{CdL}^2(\text{NO}_3)](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$: (۳)
۱۴۰	۴-۲-۶-۴ سنتز کمپلکس (۴) $[\text{MnL}^2\text{Cl}](\text{ClO}_4)$: (۴)
۱۴۱	۴-۲-۶-۵ سنتز کمپلکس (۵) $[\text{CdL}^3(\text{NO}_3)](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$: (۵)
۱۴۲	۴-۲-۶-۶ سنتز کمپلکس (۶) $[\text{MnL}^3\text{Cl}](\text{ClO}_4)$: (۶)
۱۴۳	۳-۶ بحث و نتیجه گیری.....
۱۴۳	۱-۳-۶ سنتز و شناسائی.....
۱۴۴	۲-۳-۶ بررسی ساختار بلورهای اشعه X.....
۱۴۶	۳-۳-۶ مطالعات NMR.....
۱۴۷	۴-۳-۶ مطالعات تئوری.....
۱۴۸	۴-۶ نتیجه گیری.....

فهرست شکل ها

فصل اول:

- شکل ۱-۱ ساختار کلی یک لیگاند سه پایه ای چهاردندانه..... ۴
- شکل ۲-۱ تعدادی از لیگاندهای سه پایه ای (N4) حاوی گروه های پیریدین یا آمین..... ۴
- شکل ۳-۱ ساختار تعدادی از لیگاندهای ماکروسیکلیک شیف باز مشتق شده از برخی از تری آمین ها..... ۱۲
- شکل ۴-۱ ساختار یک نوع از لیگاند های پنج دندانه حاوی گروه پیریدین..... ۱۳
- شکل ۵-۱ ساختار بلوری اشعه X ترکیب $Ni \cdot M_{33} \cdot AcPy \cdot (ClO_4)_2$ ۱۳
- شکل ۶-۱ ساختار بلوری اشعه X دو نوع کمپلکس یک هسته ای $Cu(II)$ با لیگاند L_{22py} . یون پرکلرات در هر دو مورد برای وضوح بیشتر حذف شده است..... ۱۵
- شکل ۷-۱ ساختار بلوری اشعه X کمپلکس دو هسته ای از $Cu(II)$ با لیگاند L_{22py} . یون های پرکلرات برای وضوح بیشتر حذف شده اند..... ۱۵
- شکل ۸-۱ ساختار بلوری اشعه X کمپلکس $Fe(II)$ با لیگاند L_{23py} و $2,2'$ -بی پیرامیدین. یون های پرکلرات برای وضوح بیشتر حذف شده اند..... ۱۶
- شکل ۹-۱ ساختار بلوری اشعه X کمپلکس $Ni(II)$ با لیگاند L_{33py} . یون های پرکلرات برای وضوح بیشتر حذف شده اند..... ۱۷
- شکل ۱۰-۱ ساختار بلوری اشعه X کمپلکسی از $Cu(II)$ با لیگاند L_{33py} ۱۷
- شکل ۱۱-۱ ساختار بلوری اشعه X کمپلکس $Fe(II)$ با لیگاند L_{33py} و $abpt$ ۱۸
- طرح ۱-۱ واکنش های مربوط به سنتز کمپلکس های $Ni(II)$ یک و دو هسته ای با تعدادی از لیگاندهای آلیفاتیک سه پایه ای (N4)..... ۱۹
- شکل ۱۲-۱ ساختار بلوری اشعه X کمپلکس $Fe(II)$ با لیگاند L_{33py} و $abpt$ ۲۰
- شکل ۱۳-۱ ساختار بلوری اشعه X کمپلکس سه هسته ای $Cu(II)$ شیف باز L_{33pySA} . یون های پرکلرات برای وضوح بیشتر حذف شده اند..... ۲۱

- طرح ۱-۲ واکنش های مربوط به تهیه کمپلکس هائی از Zn(II) شیف باز حاصل از لیگاندهای L_{22py} ، L_{33py} و سالیسیسل آلدهید و شکل هیدرولیز شده و احیا شده آنها..... ۲۲
- شکل ۱-۱۴ ساختار بلوری اشعه X کمپلکس Zn(II) با لیگاند شیف باز هیدرولیز شده L_{22py}SA..... ۲۳
- شکل ۱-۱۵ لیگاند شیف باز و فرم احیا شده مشتق شده از تترا آمین tren با دهنده گی N₅ حاوی گروه پیریدین..... ۲۴
- شکل ۱-۱۶ لیگاندهای شیف باز سه پایه ای مشتق شده از تترا آمین ها با دهنده گی N₇..... ۲۵
- شکل ۱-۱۷ ساختار بلوری اشعه X کمپلکس Zn(II) با شیف باز احیا شده حاصل از لیگاند L_{33py} و آلدهید دی فرمیل پیریدین. یون های پرکلرات برای وضوح بیشتر حذف شده اند..... ۲۶
- طرح ۱-۳ روش تهیه کمپلکس های ماکروسیکل Cu(II) با لیگاند باز شیف حاصل از واکنش L_{33py} و ۲و۶- دی فرمیل پیریدین و شکل احیا شده آن..... ۲۷
- شکل ۱-۱۸ ساختار لیگاند شیف باز حاصل از واکنش L_{22py} و ۲- هیدروکسی-۳- (۲- اتوکسی) بنزالدهید..... ۲۸
- طرح ۱-۴ شماتیکی از روش تهیه کمپلکس های ماکروسیکل لیگاندهای L_{22py} و L_{33py}..... ۲۹
- شکل ۱-۱۹ طرح هائی از لیگاند شیف باز ماکروسیکل حاصل از واکنش لیگاند L_{22py} و پیرول ۲ و ۵- دی کربالدهید، (A) و کمپلکس های ماکروسیکل دو هسته ای نقره (II) شیف باز حاصل از واکنش لیگاندهای L_{33py} و پیرول ۲ و ۵- دی کربالدهید، (B) و (C)..... ۳۰
- شکل ۱-۲۰ ساختار بلوری اشعه X کمپلکس دو هسته ای منگنز (II) شیف باز حاصل از لیگاند L_{33py} و آلدهید dfp..... ۳۱

فصل دوم:

- شکل ۱-۲ دو نوع لیگاند باز شیف پنج دندان (N5) (بالا) : ساختار دو نمونه برای گونه های باز شیف لیگاند پنج دندان (A) و (B) ، به ترتیب (a) و (b) (پایین)..... ۴۰
- شکل ۲-۲ واکنش یک تراکمی یکی از آمین های سه پایه با ۲-استیل پیریدین در حضور یون Ni(II)..... ۴۱
- شکل ۲-۳ ساختار بلوری اشعه X ترکیب ۱. اتم های هیدروژن گروه های متیلن، مولکول متانل و آنیون های پرکلرات برای وضوح بیشتر ساختار حذف شده اند..... ۴۴

- شکل ۲-۴ ساختار DFT بهینه شده $[\text{NiL}_{33}(\text{MeOH})]^{2+}$ در ترکیب ۱، ایزومر (I)، سایر ایزومر های (II)، (III) و (IV). اتم های هیدروژن مربوط به کلیه اتم ها به جز اکسیژن و نیتروژن برای وضوح بیشتر حذف شده اند..... ۴۵
- شکل ۲-۵ شماتیکی از ایزومرهای I-IV برای کاتیون $[\text{NiL}_{33}(\text{MeOH})]^{2+}$. S نشان دهنده مولکول متانل کئوردینه شده است..... ۴۵
- شکل ۲-۶ ساختار بلوری اشعه X ترکیب ۲. اتم های هیدروژن گروه های متیلن، مولکول متانل و آنیون های پرکلرات برای وضوح بیشتر ساختار حذف شده اند..... ۴۷
- شکل ۲-۷ ساختار بلوری اشعه X ترکیب ۳. اتم های هیدروژن گروه های متیلن و آنیون های پرکلرات برای وضوح بیشتر ساختار حذف شده اند..... ۴۸

فصل سوم:

- شکل ۳-۱ ساختار لیگاند های سه پایه ای سنتز شده..... ۶۱
- شکل ۳-۲ ساختار کمپلکس های یک هسته ای و دو هسته ای از مس با لیگاند L_{22}py ۶۲
- شکل ۳-۳ ساختار کمپلکس نیکل یک هسته ای سنتز شده با L_{33}py ۶۴
- شکل ۳-۴ شکل ۳-۴ ساختار بلوری اشعه X ترکیب ۱. آنیون های پرکلرات برای وضوح بیشتر حذف شده اند..... ۶۸
- شکل ۳-۵ ساختار بلوری اشعه X ترکیب ۲. آنیون های پرکلرات برای وضوح بیشتر حذف شده اند..... ۷۲
- شکل ۳-۶ ساختار بلوری اشعه X ترکیب ۳. آنیون های پرکلرات برای وضوح بیشتر حذف شده اند..... ۷۰
- شکل ۳-۷ تغییرات طول پیوند Ni-N برای کمپلکس های ۱، ۲ و ۳..... ۷۲

فصل چهارم:

- شکل ۴-۱ ساختار برخی از لیگاندهای شیف باز سه پایه ای و کمپلکس های مربوطه..... ۸۳
- شکل ۴-۲ ساختار برخی از لیگاندهای شیف باز سه پایه ای متقارن و نامتقارن..... ۸۳
- شکل ۴-۳ ساختار لیگاندهای سه پایه ای با دهنده گی N_3O دارای گروه کربوکسیلات..... ۸۴
- شکل ۴-۴ ساختار بهینه شده DFT، (a) و ساختار بلور اشعه X، (b) ترکیب ۱. آنیون پرکلرات و مولکول آب تبلور برای وضوح بیشتر حذف شده اند..... ۸۷
- شکل ۴-۵ هندسه اتم های کئوردینه شده به فلز در کمپلکس (۱)..... ۸۸

شکل ۴-۶ ساختار بهینه شده DFT ، (a) و ساختار بلور اشعه X ، (b) ترکیب ۲. آنیون پرکلرات و مولکول آب تبلور برای وضوح بیشتر حذف شده اند..... ۸۹

شکل ۴-۷ HOMO (a و c) و LUMO (b و d) برای ترکیبات ۱ (بالا) و ۲ (پائین)..... ۱۰۰

فصل پنجم:

شکل ۵-۱ ساختار بلوری اشعه X برخی از کمپلکس های ماکروسیکل دو هسته ای..... ۱۰۷

شکل ۵-۲ ساختار بلوری اشعه X برخی از کوکریستال ها..... ۱۰۹

شکل ۵-۳ ساختار برخی از لیگاندهای ماکروسیکلک حاصل از واکنش آمین های مختلف با dfp..... ۱۱۰

شکل ۵-۴ ساختار پیش بینی شده برای ترکیب ۱..... ۱۱۳

شکل ۵-۵ ساختار پیش بینی شده برای ترکیب ۲..... ۱۱۴

شکل ۵-۶ ساختار بلوری اشعه X ترکیب کوکریستال ۳. یون های مخالف کلرید ، پرکلرات و اتم های هیدروژن به جز اتم

های هیدروژن متصل به اتم های N کئوردینه نشده ، برای وضوح بیشتر X-ray حذف شده اند..... ۱۱۵

طرح ۵-۱ شماتیکی از سنتز کوکریستال ۳ و کمپلکس ۴ ، همراه با شرح کلی کاتیون های شیف باز در ساختارهای

کریستال آن ها..... ۱۱۶

فصل ششم:

شکل ۶-۱ ساختار کمپلکس های ماکروسیکل Ni(II) با آلدهیدهای لیندوی..... ۱۳۱

شکل ۶-۲ شمای کلی لیگاند های ماکروسیکل دارای آلدهید لیندوی و آلدهید های مشابه..... ۱۳۲

شکل ۶-۳ شمای کلی لیگاند های ماکروسیکل دارای آلدهید لیندوی و آلدهید های مشابه..... ۱۳۳

شکل ۶-۴ کمپلکس های گزارش شده دارای بازوی جانبی ۲- آمینو بنزیل..... ۱۳۴

شکل ۶-۵ ساختار بلوری اشعه X کمپلکس ۱. اتم های هیدروژن و آنیون های پرکلرات مانند مولکول استونیتریل جهت

وضوح بیشتر شکل حذف شده اند..... ۱۳۷

شکل ۶-۶ ساختار بلوری اشعه X کمپلکس ۳. اتم های هیدروژن و آنیون های پرکلرات مانند مولکول استونیتریل جهت

وضوح بیشتر شکل حذف شده اند..... ۱۴۰

- شکل ۶-۷ ساختار بلوری اشعه X کمپلکس ۵. اتم های هیدروژن و آنیون های پرکلرات مانند مولکول آب جهت وضوح بیشتر شکل حذف شده اند..... ۱۴۲
- شکل ۶-۸ ساختار های بهینه شده ایزومرهای I و II برای کاتیون ۵. اتم های هیدروژن جهت وضوح بیشتر حذف شده اند..... ۱۴۸
- طرح ۶-۱ ساختارهای ترکیب های ۶-۱ همراه با شماره گذاری NMR کمپلکس های Ni(II)..... ۱۵۱