بسم الله الرحمن الرحيم

١٢٤٢٩٩

دانشگاه پیام نور – مرکز مشهد

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی معدنی

سنتز وشناسایی کمپلکسهای Co(II), Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) با استفاده از لیگاندهای۳-آمینو-۴،۲،۱- تری آزول و ۴،۲،۱-تری‌آزین-۳و۵-دی اون

اساتید راهنما :

دکتر محمد حکیمی

دکتر علیرضا اکبری

نگارش :

المیرا مسگری

۱۳۸۸/۸/۲۹

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران

شعبه مدارک

شهریور۱۳۸۸

۱۲۶۲۹۹

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

به پاس عاطفه سرشارشان که در این برهوت بدگمانی و شک چون شب چراغی می‌درخشند و روح را از تنهایی و نا امیدی رهایی می‌بخشند.

تقدیم به خواهران و برادران مهربانم

به پاس قلب بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می‌گراید.

با تشکر از:

جناب آقای دکترحکیمی و جناب آقای دکتر اکبری که با راهنمایی های ارزنده خود همواره مرا یاری دادند

سپاس فراوان از زحمات جناب آقای دکتر رئیسی که از تجربیات علمی ایشان بهره فراوان بردم

تشکر و سپاس از زحمات بی دریغ جناب آقای دکتر دلاور و سرکار خانم دکتر اسحاقی که حضورشان باعث افتخار بود.

سپاس فراوان نثار تمامی دوستان عزیزم که همواره با محبت بی دریغشان پشتوانه محکمی برایم بودند.

چکیده

در این تحقیق لیگاند۱،۲،٤-تری‌آزین-۳و٥-دی‌ان"HTOO" از دسته لیگاندهای تری‌آزینی سنتز شد و با روش‌های شناسایی دستگاهی مختلف از جمله FT-IR، رامان، طیف سنجی جرمی، ^{1}H-NMR و تک کریستال اشعه X شناسایی شد. لیگاند دیگری که در این تحقیق استفاده شد ۳-آمینو-۱،٤،۲-تری‌آزول"HTN" بود که خریداری شد. کریستالوگرافی لیگاند HTOO نشان داد این ترکیب در ساختار اورتورومبیک متبلور شده است ($a\neq b\neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) و ٤ مولکول از این ترکیب در ساختار سلول واحد آن قرار گرفته است.

لیگاندهای HTOO و HTN نیتروژن‌دار بوده و می‌توانند از سر نیتروژن ایمینی به فلزات کئوردینه شوند. کمپلکس‌های $[Co(HTN)_4(H_2O)_2](NO_3)_2.NaOAc$ $[Ni(HTN)_2(H_2O)_4](NO_3)_2$

$[Zn(HTN)_4](NO_3)_2.4NaOAc$, $[Cu(HTN)_4(H_2O)_2](NO_3)_2.EtOH$,
$[Ni(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$, $[Co(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$
$[Zn(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2.2EtOH$, $[Cu(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$

با استفاده از این لیگاندها سنتز شدند و با روشهای دستگاهی FT-IR، رامان ، آنالیز عنصری (CHN) ، UV-Vis و هدایت سنجی مورد شناسایی قرار گرفتند.

پیوند فلزات با این لیگاندها از ناحیه نیتروژن ایمینی انجام گرفته و بصورت تک دندانه در کمپلکس‌های سنتز شده کئوردینه شده‌اند.

Abstract

In This Research 1,2,4-triazine-3,5-dione "HTOO" Were Synthesised and characterized by FT-IR, mass spectroscopy, NMR and X-Ray. ligand (3-amino-1,2,4-triazol)(HTN) that used bought. Crystal structure for HTOO shown that crystal system was orthorhombic(a=4.8275(6) Å, b=4.9849(7) Å, c=17.444(2) Å and $\alpha=\beta=\gamma=90°$). and four molecules have found in unit cell. HTN ligands have Nitrogen site, so they can act as monodentate ligandes via their imine Nitrogen site.

$[Ni(HTN)_2(H_2O)_4](NO_3)_2$, $[Co(HTN)_4(H_2O)_2](NO_3)_2.NaOAc$

$[Zn(HTN)_4](NO_3)_2.4NaOAc$, $[Cu(HTN)_4(H_2O)_2](NO_3)_2.EtOH$

$[Ni(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$, $[Co(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$

$[Zn(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2.2EtOH$, $[Cu(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$

complexes of HTN and HTOO ligands were synthesized too . These complexes were characterized by FT–IR , Raman , UV–Vis ,CHN and Conductometry method. We have found that these ligands coordinated to the metals via their imine Nitrogen sites.

فهرست مندرجات

عنوان **صفحه**

فصل اول: ترکیبات هتروسیکل و کمپلکسهای ترکیبات تری‌آزولی

۱ : مقدمه ۱

۱-۱: هتروسایکلیک ها ۱

۱- ۲ : اهمیت ترکیبات هتروسایکلیک ۳

۱-۳ : ۱،۲،٤-تری آزول‌ها(S-تری‌آزول‌ها) ٦

۱-٤: خواص و طرز تهیه آمیترول(۳-آمینو-۱،۲،٤-تری آزول) ۷

۱-٥: کمپلکسهای فلزات واسطه با مشتقات ۱،۲،٤-تری‌آزول ها ۹

۱-٦:معرفی سیستم تری آزولی به عنوان لیگاند ۹

۱-۷ :٤-آمینو-۳و٥-دی(۲-پیریدیل)- ٤ هیدروژن-۱،۲،٤-تری آزول ۱۳

۱-۸ : ٤-الکیل-۳و٥-دی(۲-پیریدیل)-٤ هیدروژن-۱،۲،٤-تری‌آزول ۲۳

۱-۹: ٤-هتروآریل-و٤-آریل-۳و٥-دی(۲-پیریدیل)-٤ هیدروژن-۱،۲،٤- تری‌آزول ۲٤

۱-۱۰: مشتقاتی از٤-آمینو-۳و٥-دی(۲-پیریدیل)-٤هیدروژن-۲،٤،۱-تری‌آزول ۳۲

۱-۱۱: لیگاندهای وابسته ۳٥

۱-۱۲: خلاصه ۳٦

فصل دوم: بخش تجربی

۲-۱: مواد شیمیایی..... ۳۸

۲-۲:دستگاه های مورد استفاده..... ۳۸

۲ - ۲ - ۱ : تعیین نقطه ذوب..... ۳۸

۲-۲-۲: دستگاه **FT-IR** ۳۸

۲-۲-۳: دستگاه **RAMAN** ۳۸

۲-۲-٤: دستگاه ^{1}**H-NMR**..... ۳۸

۲-۲-٥: دستگاه **UV-Vis** ۳۹

۲-۲-٦دستگاه طیف سنجی جرمی ۳۹

۲-۲-۷ دستگاه هدایت سنجی..... ۳۹

۲-۲-۸ دستگاه آنالیز عنصری..... ۳۹

۲-۳: تهیه لیگاندها..... ۳۹

۲-۳-۱: روش تهیه لیگاند ٤،۲،۱-تری آزین ۳و٥(۲H,٤H)-دی اون(HTOO)..... ٤۰

۲-۳-۲: روش تهیه کریستال‌های لیگاند ٤،۲،۱-تری آزین ۳و٥ (۲H,٤H)-دی اون..... ٤۱

۲-٤: تهیه کمپلکس ها..... ٤۱

۲-٤-۱: روش تهیه کمپلکس **NaOAc** .$[Co(HTN)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$..... ٤۲

۲-٤-۲: روش تهیه کمپلکس $[Ni(HTN)_2(H_2O)_4](NO_3)_2$..... ٤۲

۲-٤-۳: روش تهیه کمپلکس $[Cu(HTN)_4(H_2O)_2](NO_3)_2 . EtOH$ ٤۳

۲-٤-٤: روش تهیه کمپلکس $[Zn(HTN)_4](NO_3)_2.4NaOAc$ ٤٤

۲-٤-٥: روش تهیه کمپلکس $[Co(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2 . 2EtOH$ ٤٤

۲-٤-٦: روش تهیه کمپلکس $[Ni(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ٤٥

۲-٤-۷: روش تهیه کمپلکس $[Cu(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ٤٦

۲-٤-۸: روش تهیه کمپلکس $[Zn(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ٤٦

۲-٤-۹: روش کار هدایت سنجی..... ٤۷

۲-٤-۱۰: روش بدست آوردن ضریب جذب مولی ε..... ٤۸

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳:مقدمه..... ٥۰

۳-۱: شناسایی لیگاندها..... ٥۰

۳ - ۱ - ۱ : ۱,۲ ,٤ -تری‌آزین-۳و٥-دی‌اون"HTOO " ٥۰

۳-۱-۱-۱: بررسی ساختار کریستالی ترکیب۱,۲ ,٤ -تری‌آزین-۳و٥-دی‌اون..... ٥۱

۳-۱-۲ :۳-آمینو-۱،۲،٤-تری‌آزول"HTN"..... ٦۰

۳-۲: شناسایی کمپلکس‌ها..... ٦۱

۳-۲-۱:$[Cu(HTN)_4(H_2O)_2](NO_3)_2 . EtOH$..... ٦۱

۳-۲-۲: $[Ni(HTN)_2(H_2O)_4](NO_3)_2$ ۶۳

۳-۲-۳ : $[Zn(HTN)_4](NO_3)_2.4NaoAC$ ۶۶

۳-۲-۴: $[Co(HTN)_4(H_2O)_2](NO_3)_2.CH_3COONa$ ۶۸

۳-۲-۵: $[Zn(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2.EtOH$ ۷۰

۳-۲-۶: $[Ni(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۷۳

۳-۲-۷: $[Cu(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۷۵

۳-۲-۸: $[Co(HTOO)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۷۷

۳-۳: خلاصه ۸۰

پیشنهادات

پیشنهادات ۸۱

پیوست

پیوست ۸۲

مراجع

مراجع ۱۱۴

فصل اول

ترکیبات هتروسیکل و کمپلکس‌های ترکیبات تری‌آزولی

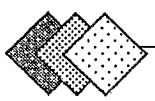
۱: مقدمه

در این فصل به بررسی ترکیبات هتروسیکل و اهمیت آنها در واکنش‌های متابولیسمی وصنعتی و شناخت ترکیبات ٤،۲،۱-تری‌آزول، همچنین واکنش‌های فلزات واسطه با مشتقات٤،۲،۱ -تری آزول‌ها می‌پردازیم. شیمی کئوردیناسیون جانشین شده-٤ در۳و٥-دی(۲-پیریدیل)-۱هیدروژن-٤،۱،۲-تری‌آزول‌ها و لیگاندهای ۲و٥-دی(دو-پیریدیل)٤،۳،۱-تیادی‌آزول(dptd) و۲و٥-دی(دوپیریدیل) ٤،۳،۱-اکسادی‌آزول(dpox) در این قسمت مورد بررسی قرارگرفته است.

اطلاعات جامعی از مقالات و نوشته های مختلف در مورد کئوردیناسیون جانشین شده-٤ در ۳و٥-دی(۲-پیریدیل)-۱هیدروژن-٤،۲،۱ -تری‌آزول‌ها جمع‌آوری شده‌است. مثال‌های متنوعی‌از حالت‌های کئوردیناسیون مختلف که می‌تواند در کمپلکس‌ها دیده شود، آورده شده‌است. همچنین در مورد پتانسیلی که برخی از لیگاندها در ایجاد کمپلکس‌های دو هسته ای دارند مواردی ذکر شده - است.

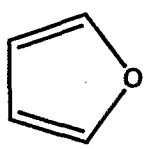
۱-۱: هتروسایکلیک ها:

ترکیبات هتروسیکل به طور وسیعی در طبیعت مورد استفاده قرار می‌گیرند. بیش از ۱/۳ از ترکیبات آلی شناخته شده در طبیعت هتروسایکلیک هستند[۱]. ترکیبات هتروسیکل، ترکیبات حلقوی هستند که کربن به عنوان عضو اصلی در ساختار آن وجود دارد و عناصری از قبیل اکسیژن، نیتروژن و سولفور نیز در ساختار حلقه وجود دارند. فوران، پیرول و تیوفن به عنوان مثال‌هایی از ترکیبات هتروسیکل ساده هستند که در ذیل به آنها اشاره شده‌است.

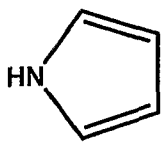


تنوع قابل توجهی در سیستم حلقوی امکان پذیر است و هیچ محدودیتی برای اندازه حلقه وجود ندارد. حلقه می‌تواند تنها شامل پیوند یگانه باشد و هم یک یا تعداد بیشتری پیوند دوگانه داشته باشد. پیریدین و آزفین ترکیباتی از این نوعند. ترکیبات هتروسایکلیک می‌توانند آروماتیک یا آلیفاتیک باشند که این امر بستگی به ساختار الکترونی آنها دارد. ترکیبات هتروسایکلیک آلیفاتیک معمولا حلقه آمین‌ها، اترها، تیواترها و آمیدها و...هستند. ترکیبات هتروسایکلیک آروماتیک ساختارهای آروماتیک دارند مانند پیریدین. هترو اتم در خواص این ترکیبات نقش مهمی را ایفا می‌کند. در بین ترکیبات آروماتیک هتروسایکلیک حلقه‌های ۵ و ٦ عضوی پایداری بیشتری دارند مانند: فوران، پیرول و تیوفن، ایمیدازول، تیازول، اکسازول، پیرازول و اکسادی‌آزول، تری‌آزول، تترآزول، تیادی‌آزول، اکساتری‌آزول ، تیاتری‌آزول، پیریدین، پیریمیدین و ۵،۳،۱-تری‌آزین.

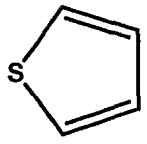
حلقه های ۵ عضوی با یک هترو اتم



فوران

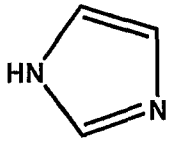


پیرول

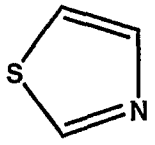


تیوفن

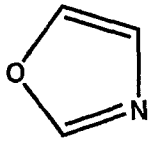
حلقه های ۵ عضوی با دو هترو اتم



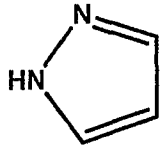
ایمیدازول



تیازول

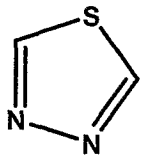


اکسازول

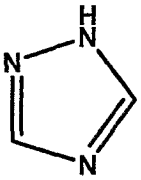


پیرازول

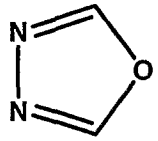
حلقه های ۵ عضوی با سه هترو اتم



تیادی‌آزول

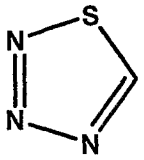


تری‌آزول

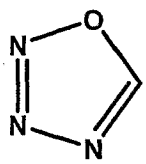


اکسادی‌آزول

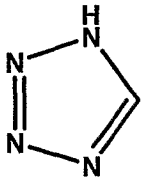
حلقه های ۵ عضوی با چهار هترو اتم



تیاتری‌آزول

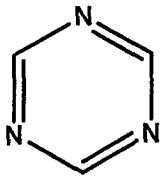


اکساتری‌آزول

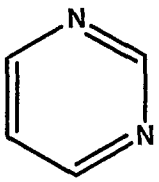


تترازول

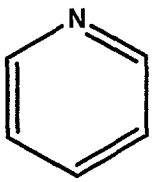
حلقه های ٦ عضوی در سیستم‌های هتروسایکلیک



۱،۳،۵-تری‌آزین



پیریمیدین

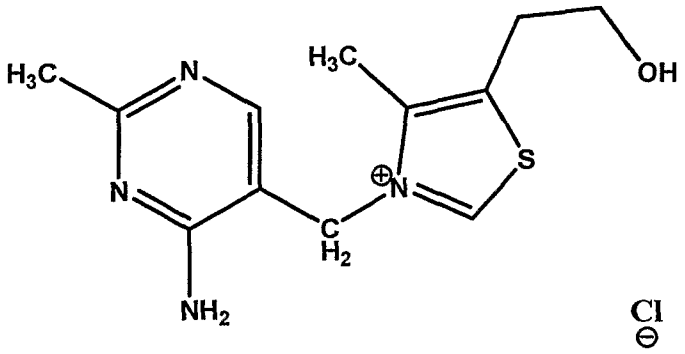


پیریدین

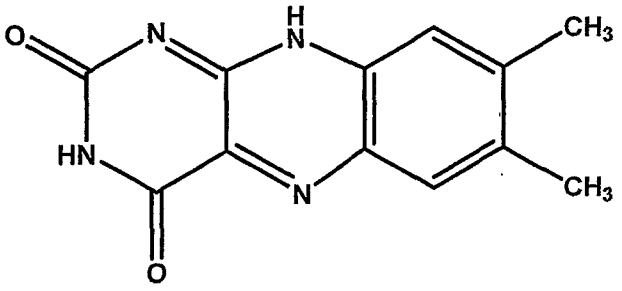
۱- ۲ : اهمیت ترکیبات هتروسایکلیک:

ترکیبات هتروسایکلیک هم به طور طبیعی وهم سنتزی در مقیاس تجاری در صنعت رنگ و دارو مورد استفاده قرار می‌گیرد. و همچنین نقش بسیار عمده‌ای را در متابولیسم سلولهای زنده بازی می‌کند [۲و۳] . از جمله این ترکیبات می‌توان به ویتامین‌ها و آنزیم‌های پیشرو اشاره کرد که تعدادی از آنها در پایین آورده شده‌است. تیاآمین-ویتامین B_1(که کمبود آن باعث بیماری بربری می‌شود).

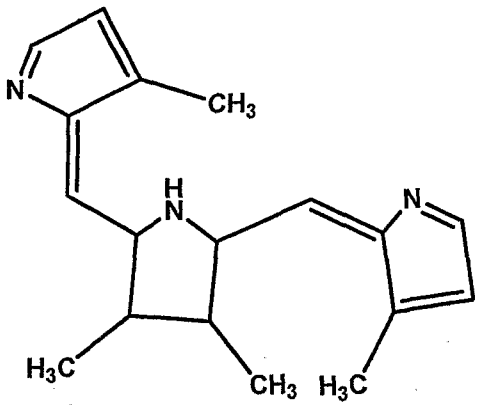
ریبوفلاوین- ویتامینB_2، نیکوتینیک اسید، ویتامین B_6، خانواده ویتامین B_{12} و ویتامین E رنگدانه صفرا[٤] .



تیاآمین-ویتامین B_1

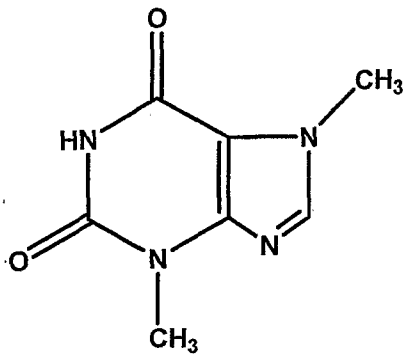


ریبوفلاوین- ویتامینB_2

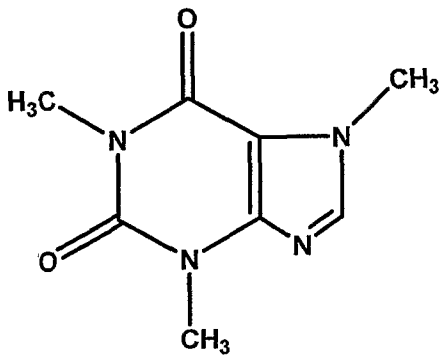


ویتامین E

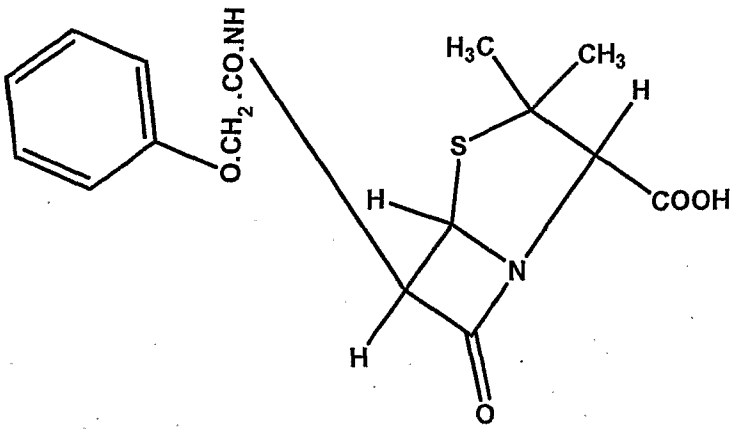
آلکالوئیدها شامل حلقه هتروسایکلیکی هستند با یک یا تعداد بیشتری اتم‌های نیتروژن بازی و اغلب سمی هستند. این ترکیبات فعال نوری هستند و از گیاهان استخراج می‌شوند همچون کافئین که در گیاه چای و دانه قهوه وجود دارد. تئوبرومین که در دانه‌های کاکائو یافت می‌شود و نیکوتین که در گیاه تنباکو وجود دارد(در درمان مرض سل کاربرد دارد). پنی سیلین-V5 که به عنوان یک آنتی بیوتیک استفاده می‌شود[۵]. همینطور کینولین که ماده مورد استفاده در دارو آنتی مالاریاست و از پوست درخت گنه‌گنه بدست می‌آید[۶،۷] .



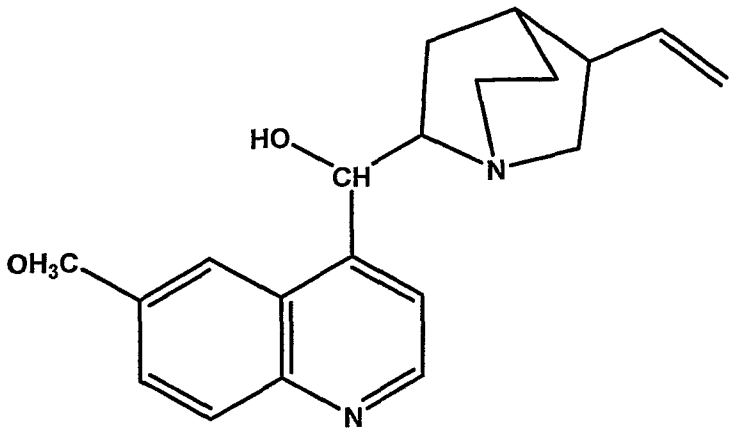
تئوبرومین



کافئین

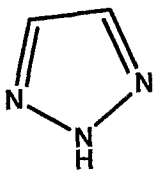


پنی سیلین-V5



کینولین

از میان ترکیبات هتروسایکلیک، آزول‌ها نقش مهمی را ایفا می‌کنند. آزول‌ها ترکیبات هتروسایکلیک حلقوی ۵ عضوی هستند که در حلقه یک یا تعداد بیشتری هترو اتم دارند. در بیشتر موارد این هترو اتم نیتروژن است. گروهی از آنها مشتقاتی از پیرول هستند که یک یا تعداد بیشتری گروه CH با اتم‌های نیتروژن جایگزین می‌شود. مثال‌هایی در این مورد عبارتنداز: پیرازول، ۲،۱،۳-تری‌آزول، ٤،۲،۱ - تری آزول و تترآزول. ٤،۲،۱ -تری آزول یکی از ترکیبات مهم در این دسته است که کمی بیشتر به آن می‌پردازیم.



۱و۲و۳-تری آزول

۱-۳ : ۴،۲،۱ -تری آزول ها(S-تری‌آزول ها):

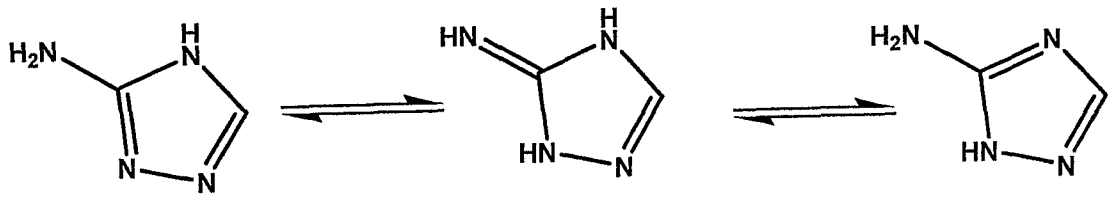
٤،۲،۱ -تری‌آزول دارای فرمول مولکولی $C_2H_3N_3$، یک هتروسایکلیک آروماتیک بازی است. با استفاده از واکنش‌های Einhorn-Bruner سنتز می‌شود که در آن یک آمید با یک آلکیل هیدرازین برای تشکیل مخلوط ایزومری ٤،۲،۱ -تری آزول واکنش می‌دهد.

مشتقات ٤،٢،١ -تری‌آزول کاربردهای فراوانی دارند که از آن جمله می‌توان به فلوکونازول و آتراکونازول اشاره کرد که به عنوان ضد قارچ شناخته شده‌اند. و آمیترول(٣-آمینو-١و٢و٤-تری-آزول)که به عنوان یک Herbicides(کشنده =Cida و علف =Herb)از آن نام برده شده‌است[٨] .

١-۴: خواص و طرز تهیه آمیترول(٣-آمینو-٤،٢،١-تری آزول):

آمیترول(٣-آمینو-٤،٢،١-تری‌آزول) پودری کریستالی و بی رنگ است، نقطه ذوب 156-159 °C دارد. در حلال‌هایی همچون آب، متانول، اتانول و کلروفرم به راحتی قابل حل است، تا حدودی در اتیل استات هم حل می‌شود و در هیدروکربن‌ها و استون و اتر نامحلول می‌باشد. وقتی درمعرض نور ماوراء بنفش قرار می‌گیرد به CO_2 و اوره و سیانامید شکسته می‌شود.

از لحاظ شیمیایی آمیترول همچون یک آمین آروماتیک عمل می‌کند(به خوبی یک S-تری آزول) آمیترول دارای سه فرم توتومری می‌باشد که در شکل (١-١) می‌بینیم.

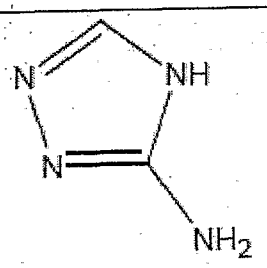


شکل(١-١): ٣ فرم توتومری ممکن برای ٣-آمینو-٤،٢،١-تری آزول

درجدول(١-١) برخی خصوصیات فیزیکی و انواع نامگذاری آمیترول آورده شده‌است. آمیترول به طور طبیعی وجود ندارد و از واکنش بین فورمیک اسید و آمینوگوانیدین بی‌کربنات در یک حلال خنثی در ٢٠٠°C-١٨٠ تولید می‌شود[٨].

انجمن حفاظت محیط زیست آمریکا (US EPA) هر نوع استفاده‌ای از آمیترول را در مواد غذایی ممنوع کرده است زیرا باعث تاثیراتی در سلامتی می‌شوند که شامل جمع شدن خون در قلب(گرفتگی قلبی)، اسپاسم عضلانی، کاهش وزن،کم‌شدن آدرنالین، احتباس ادراری، تشنج موضعی، خرابی شبکیه، سرطان پستان و ایجاد مشکلاتی در ریه و کلیه ها می‌کند[۹].

جدول (۱-۱): برخی خصوصیات فیزیکی و انواع نام‌گذاری آمیترول[۹].

Nomenclature	Common name:- Amitrole (ATA) (aminotriazole)
	IUPAC name:- 1H-1,2,4-triazol-3yl amine
	Chemical abstract name:-3-amino-1,2,4-triazole
Class	Triazole
Molecular formula	$C_2H_4N_4$
Structure	
Form	Colorless crystal
Melting point	150-153 °C
Density (20 °C)	1.138 g/mL
Solubility	In water (23 °C) = 280 g/l In ethanol (75 °C) = 26 g/100g
Stability	Stable in neutral, acidic and alkaline media. Powerful chelating agent.

۱-۵: کمپلکسهای فلزات واسطه با مشتقات ۴،۲،۱-تری‌آزول ها:

یون‌های فلزات واسطه کمپلکس‌های پایداری با مولکولهایی که شامل نیتروژن، اکسیژن و سولفور یا هالوژن به عنوان اتم‌های دهنده باشند را تشکیل می‌دهند[۱۱،۱۲].

یون‌های فلزی همچون Cu(I) ، Ni(II) ، Zn(II) ، Ag(I) ، Cd(II) و Hg(II) می‌توانند به عنوان یک اسید لوئیس عمل کنند و با لیگاندهایی که به عنوان باز لوئیس رفتار می‌کنند، کمپلکس‌های پایداری را تشکیل‌دهند. یون‌های فلزی توضیح داده شده در بالا اسیدهای نرم هستند که در آنها دانسیته الکترونی پلاریزه است و می‌توانند به سرعت با واکنشگرهای نرم و بازی کمپلکس‌های فلزی پایداری را تشکیل دهند. حلقه های هتروسایکلیک آروماتیک نیتروژن دار ۵ عضوی (آزول ها) با داشتن پیوند پای در حلقه، دارای دهندگی پای بالایی هستند و علاوه بر آن می‌توانند با دپروتونه شدن گروه N-H توسط باز در یک لیگاند خنثی به عنوان یک لیگاند آنیونی عمل کند. چنین خصوصیاتی در لیگاندها از قبیل بازیسیته، تعداد مراکز دهنده و سایز حلقه های کیلیت شونده در پایداری کمپلکس‌ها تاثیر دارند [۱۳].

۶-۱: معرفی سیستم تری آزولی به عنوان لیگاند

استفاده از گروهی از تری‌آزول‌ها به عنوان قسمتی از سیستم‌های لیگاندی در سالهای اخیر بسیار مورد توجه بوده است. عمده دلیلش حالت spin crossover با نمک‌های آهن (II) می‌باشد.

سیستم‌های ٤،۲،۱-تری‌آزول قابلیت این را دارند که به عنوان پل بین مراکز فلزی قرارگیرند. بنابراین می‌توانند به طورغیر مستقیم مبادله و اتصال ایجاد کنند. معمول ترین استراتژی برای کنترل رفتار کئوردیناسیون در سیستم‌های غنی با هترو اتم های کوچک همچون ٤،۱،۲-تری آزول‌ها این است که