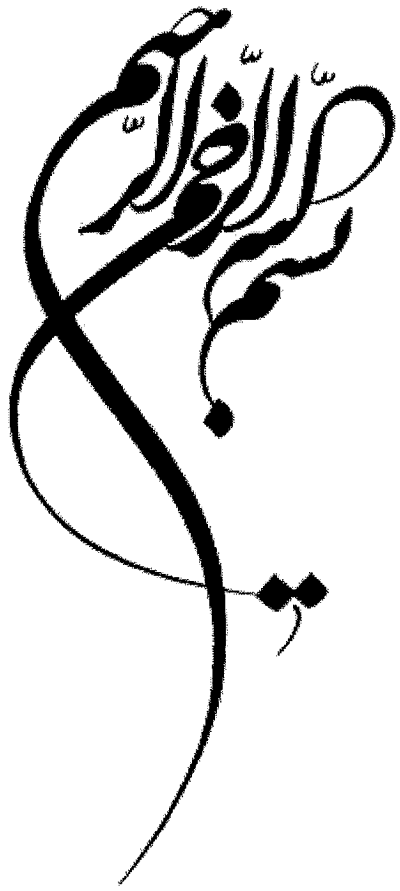


١٠٢٦٢٩

دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه ی کارشناسی ارشد رشته ی شیمی گرایش معدنی

سنتز، شناسایی و خواص فتوشیمیایی کمپلکس‌های مس و نیکل، با لیگاندهای مشتق شده از ۱و۲- دی‌آمینو پروپان

استاد راهنما:

دکتر محمد حسین حبیبی

پژوهشگر:

مریم میخک

WAV 161

بهمن ماه ۱۳۸۶

۱۰۲۶۲۹

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعـات، ابتکـارات و
نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق
به دانشگاه اصفهان است.

رعایت شده است
پایان نامه
نسخه لاتین تکمیلی دانشگاه اصفهان

دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه ی کارشناسی ارشد رشته ی شیمی گرایش معدنی

خانم مریم میخک

تحت عنوان

سنتز، شناسایی و خواص فتوشیمیایی کمپلکس‌های مس و نیکل، با لیگاندهای مشتق شده از ۱و۲- دی‌آمینو پروپان

در تاریخ ۸۶/۱۱/۱۴ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه ..... به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر محمد حسین حبیبی با مرتبه ی علمی استاد امضا

۲- استاد داور داخل گروه دکتر شهرام تنگستانی‌نژاد با مرتبه ی علمی دانشیار امضا

۴- استاد داور خارج از گروه دکتر حسن حدادزاده با مرتبه ی علمی دانشیار امضا

امضای مدیر گروه

دکتر ولی اله میرخانی

چکیده

بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها به دلیل داشتن خواص کاتالیزوری، خاصیت کریستال مایع، خواص دارویی و نیز به عنوان مدلی برای آنزیم‌ها جهت بررسی ساختار، ماهیت و عملکرد آن‌ها در سیستم‌های بیولوژیکی مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته‌اند. لذا سنتز و بررسی ویژگی‌های ساختاری و اسپکتروسکوپی آن‌ها در شیمی کئوردیناسیون مورد توجه می‌باشد.

در این تحقیق لیگاندهای جدید باز شیف دودندانه‌ای N',N-بیس(۳- نیتروبنزآلدهید)-۱و۲- پروپان دی ایمین **(nb_2pn)**، N',N- بیس (۴متوکسی بنزآلدهید)-۱و۲- سیکلوهگزان دی‌ایمین **(nb_2cn)** و N',N- بیس (۴- دی متیل آمینوبنزآلدهید)-۱و۲- پروپان دی‌ایمین **(db_2pn)** و نیز لیگاندهای چهاردندانه‌ای N',N- بیس (۲- هیدروکسی ۳- متوکسی بنزآلدهید)-۱و۲- پروپان دی‌ایمین **($h3mb_2pn$)**، N',N- بیس (۲- هیدروکسی ۴- متوکسی بنزآلدهید)-۱و۲- پروپان دی-ایمین **($h4mb_2pn$)**، N',N-بیس(۲- هیدروکسی ۵- متوکسی بنزآلدهید)-۱و۲- پروپان دی‌ایمین **($h5mb_2pn$)**، -N',Nبیس(۲- هیدروکسی ۶- متوکسی بنزآلدهید)-۱و۲- پروپان دی‌ایمین **($h6mb_2pn$)** و کمپلکس جدید مس، بیس (-N',N(۳-نیتروبنزآلدهید)-۱و۲-پروپان دی‌آمین) مس(I) دی یدید مس(I) **$[Cu(nb_2pn)_2][CuI_2]$** از لیگاند **(nb_2pn)** همچنین، کمپلکس‌های جدید **[Ni(h4mb$_2$pn)]**، **[Cu(h4mb$_2$pn)]**، **[Ni(h5mb$_2$pn)]**، **[Cu(h5mb$_2$pn)].CH_3OH**، **[Ni(h6mb$_2$pn)]** و **[Cu(h6mb$_2$pn)]**، از لیگاندهای چهاردندانه‌ای **($h4mb_2pn$)**، **($h5mb_2pn$)** و **($h6mb_2pn$)** سنتز و خالص سازی گردیدند و با استفاده از تکنیک‌های طیف‌سنجی مادون قرمز، ماوراء بنفش- مرئی، روزنانس مغناطیسی هسته پروتون و پراش پرتو X تک بلور مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند.. کمپلکس سه هسته‌ای بیس [کلرو بیس(تری‌فنیل‌فسفین) مس(I)-مو-کلرو] بیس (۱و۲-پروپان دی‌آمین) مس(II) **$[\{(Ph_3P)_2Cl_2Cu\}_2Cu(C_3H_{10}N_2)_2].2C_2H_3N$** نیز سنتز و توسط تکنیک پراش پرتو X تک بلور مورد شناسایی قرار گرفت.

در ادامه این تحقیق رفتار فتوشیمیایی لیگاندهای **(nb_2pn)**، **(nb_2cn)**، **(db_2pn)**، **($h3mb_2pn$)**، **($h4mb_2pn$)**، **($h5mb2pn$)** و کمپلکس‌های **[Cu(h4mb$_2$pn)]**، **[Ni(h4mb$_2$pn)]**، **[Cu(h5mb$_2$pn)]**، **[Ni(h6mb$_2$pn)]**، **$[Cu(nb_2pn)_2][CuI_2]$** و رفتار گرمایی و ولتاموگرام چرخه‌ای برخی از کمپلکس‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: بازهای شیف، پراش پرتو X تک بلور، رفتار فتوشیمیایی

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول مقدمه و تئوری

۱-۱-مقدمه ۱

۱-۱-۱- بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها ۲

۱-۱-۲- بازهای شیف دو دندانه‌ای (لیگاندهای با اتم دهنده N و O) ۲

۱-۱-۳- بازهای شیف سه دندانه‌ای ۳

۱-۱-۴- بازهای شیف چهار دندانه ای ۴

۱-۲- کمپلکس‌های سالن ۴

۱-۲-۱- جنبه‌های عمومی از کمپلکس‌های سالن ۵

۱-۲-۲- کمپلکس‌های سالن فلزات واسطه ۶

۱-۳- کمپلکس‌های مارپیچی (Helix) ۸

۱-۴- مس و کمپلکس‌های آن ۹

۱-۴-۱- حالت‌های اکسایش (I) و (II) از مس ۱۱

۱-۵- نیکل و کمپلکس‌های آن ۱۲

۱-۶- مقدمه‌ای بر فتوشیمی ترکیبات کئوردیناسیون ۱۴

۱-۷- چگونگی تشکیل پیوند در ترکیبات کئوردیناسیون ۱۶

۱-۷-۱- نظریه میدان بلور(CFT) ۱۶

۱-۷-۲- نظریه میدان لیگاند (LFT) ۱۷

۱-۷-۳- نظریه اوربیتال ملکولی ۱۸

۱-۷-۴- مدل همپوشانی زاویه‌ای ۲۱

۱-۸- طیف الکترونی ترکیبات کئوردیناسیون ۲۲

۱-۹- فرایند حالت برانگیخته ۲۴

۱-۱۰- فرایندهای فتوفیزیکی ۲۴

۱-۱۱- فتوجانشینی ترکیبات کئوردیناسیون ۲۶

۱-۱۱-۱- مدل آدامسون ۲۷

۱-۱۱-۲- مدل زینک ۲۷

۱-۱۱-۳- مدل ون کوئیکن بورن ۲۸

عنوان | صفحه

۱-۱۲- تبدیل ایزومری سین- آنتی به روش‌های فتوشیمیایی ۲۸
۱-۱۳- تبدیل ایزومری انول- کتو به روش‌های فتوشیمیایی ۳۱
۱-۱۴- توصیف پدیده کروموتروپیک ۳۲
۱-۱۵- مقدمه‌ای بر پراش پرتو X تک بلور ۳۳
۱-۱۵-۱- هفت سیستم بلورشناسی ۳۴
۱-۱۵-۲- شبکه‌ی براوه ۳۴
۱-۱۵-۳- رده‌های تقارن ۳۵
۱-۱۵-۴- محورهای حلزونی یا پیچشی ۳۵
۱-۱۵-۵- سطح تقارن انتقالی ۳۶
۱-۱۵-۶- گروه فضایی ۳۶

فصل دوم بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده ۳۸
۲-۲- دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده ۳۹
۲-۳- سنتز لیگاندها و کمپلکس‌ها ۴۱
۲-۳-۱- سنتز لیگاند دو دندانه‌ای nb_2pn ۴۱
۲-۳-۲- سنتز کمپلکس $[Cu(nb_2pn)_2][CuI_2]$ ۴۲
۲-۳-۳- سنتز لیگاند دودندانه‌ای nb_2cn ۴۳
۲-۳-۴- سنتز لیگاند دودندانه‌ای db_2pn ۴۴
۲-۳-۵- سنتز لیگاند چهار دندانه‌ای $h3mb_2pn$ ۴۵
۲-۳-۶- سنتز لیگاندهای چهار دندانه‌ای $(h4mb_2pn)$, $(h5mb_2pn)$, $(h6mb_2pn)$ ۴۶
۲-۳-۷- سنتز کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۴۶
۲-۳-۸- سنتز کمپلکس $[Cu(h4mb_2pn)]$ ۴۷
۲-۳-۹- سنتز کمپلکس $[Ni(h5mb_2pn)]$ ۴۸
۲-۳-۱۰- سنتز کمپلکس $[Cu(h5mb_2pn].CH_3OH$ ۴۹
۲-۳-۱۱- سنتز کمپلکس $[Ni(h6mb_2pn)]$ ۵۰
۲-۳-۱۲- سنتز کمپلکس $[Cu(h6mb_2pn)]$ ۵۱

عنوان | صفحه

۲-۳-۱۳- سنتز کمپلکس $[\{(Ph_3P)_2Cl_2Cu\}_2Cu(C_3H_{10}N_2)_2].2C_2H_3N$ ۵۲
۲-۴- روش انجام واکنش‌های فوتوشیمیایی ۵۳
۲-۵- روش انجام آزمایشات ولتامتری چرخه‌ای ۵۳

فصل سوم بحث و نتیجه گیری

۳-۱- مقدمه ۵۵
۳-۲- سنتز لیگاندها و کمپلکس‌ها ۵۵
۳-۳- بررسی طیف‌های ارتعاشی (IR) لیگاندها و کمپلکس‌ها ۵۷
۳-۴- بررسی طیف الکترونی لیگاندها و کمپلکس‌ها ۶۰
۳-۵- بررسی طیف ^{1}H-NMR لیگاندها و کمپلکس‌ها ۶۱
۳-۵-۱- طیف ^{1}H-NMR لیگاند nb_2cn ۶۱
۳-۵-۲- طیف ^{1}H-NMR لیگاند db_2pn ۶۲
۳-۵-۳- طیف ^{1}H-NMR لیگاند $h3mb_2pn$ ۶۳
۳-۵-۴- طیف ^{1}H-NMR لیگاند $h5mb_2pn$ ۶۳
۳-۵-۵- طیف ^{1}H-NMR کمپلکس $[Ni(h6mb_2pn)]$ ۶۴
۳-۶- ساختارشناسی ترکیبات با استفاده از پراش X تک بلور ۶۵
۳-۶-۱- ساختار بلوری لیگاند nb_2cn ۶۵
۳-۶-۲- ساختار بلوری لیگاند $h3mb_2pn$ ۶۸
۳-۶-۳- ساختار بلوری لیگاند $h5mb_2pn$ ۷۰
۳-۶-۴- ساختار بلوری کمپلکس $[\{(Ph_3P)_2Cl_2Cu\}_2Cu(C_3H_{10}N_2)_2].2C_2H_3N$ ۷۴
۳-۶-۵- ساختار بلوری کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۷۵
۳-۶-۶- ساختار بلوری کمپلکس $[Cu(h5mb_2pn].CH_3OH$ ۷۸
۳-۷- بررسی رفتارفوتوشیمیایی لیگاندها و کمپلکس‌ها ۸۱
۳-۷-۱- بررسی رفتار فتوشیمیایی لیگاند nb_2pn ۸۱
۳-۷-۲- بررسی رفتار فتوشیمیایی لیگاند nb_2cn ۸۳
۳-۷-۳- بررسی رفتار فتوشیمیایی لیگاند db_2pn ۸۳
۳-۷-۴- بررسی رفتار فتوشیمیایی لیگاند $h3mb_2pn$ ۸۶

عنوان | صفحه

۳-۷-۵- بررسی رفتار فتوشیمیایی لیگاند $h4mb_2pn$ ۸۸
۳-۷-۶- بررسی رفتار فتوشیمیایی لیگاند $h5mb_2pn$ ۹۰
۳-۷-۷- بررسی رفتار فتوشیمیایی کمپلکس $[Cu(h4mb_2pn)]$ ۹۱
۳-۷-۸- بررسی رفتار فتوشیمیایی کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۹۳
۳-۷-۹- بررسی رفتار فتوشیمیایی کمپلکس $[Cu(h5mb_2pn].CH_3OH$ ۹۵
۳-۷-۱۰- بررسی رفتار فتوشیمیایی کمپلکس $[Ni(h6mb_2pn)]$ ۹۶
۳-۷-۱۱- بررسی رفتار فتوشیمیایی کمپلکس $[Cu(nb_2pn)_2][CuI_2]$ ۹۸
۳-۷-۱۲- بررسی رفتار فتوشیمیایی کمپلکس $2C_2H_3N$ $[\{(Ph_3P)_2Cl_2Cu\}_2Cu(C_3H_{10}N_2)_2]$ ۹۹
۳-۷-۱۳- بررسی رنگ پذیری حلال پوشی کمپلکس $[Cu(h4mb_2pn)]$ ۱۰۰
۳-۷-۱۴- بررسی رنگ پذیری حلال پوشی کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۱۰۱
۳-۸- بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس‌ها ۱۰۲
۳-۸-۱- ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس $[Cu(h4mb_2pn)]$ ۱۰۳
۳-۸-۲- ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۱۰۴
۳-۸-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس $[Ni(h6mb_2pn)]$ ۱۰۵
۳-۸-۴- ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس$[Cu(h5mb_2pn].CH_3OH$ ۱۰۶
۳-۹- بررسی رفتار گرمایی کمپلکس‌ها ۱۰۸
۳-۹-۱- بررسی رفتار گرمایی کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۱۰۸
۳-۹-۲- بررسی رفتار گرمایی کمپلکس $[Cu(h4mb_2pn)]$ ۱۰۹
۳-۹-۳- بررسی رفتار گرمایی کمپلکس $[Ni(h5mb_2pn)]$ ۱۱۰
۳-۹-۴- بررسی رفتار گرمایی کمپلکس $[Ni(h6mb_2pn)]$ ۱۱۱
۳-۹-۵- بررسی رفتار گرمایی کمپلکس $[Cu(h6mb_2pn)]$ ۱۱۲
نتیجه گیری ۱۱۳
پیوست‌ها ۱۱۴
منابع و مآخذ ۱۵۰

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

شکل ۱-۱- کمپلکس‌های Zn وYb با لیگاندهای بازشیف دودندانه‌ای ۳
شکل ۱-۲- باز شیف حاصل از پیریدوکسال فسفات و آمینواسیدها ۳
شکل ۱-۳- بازهای شیف چهار دندانه با پل مرکزی اتیلن دی آمین ۴
شکل ۱-۴- روش سنتز لیگاند سالن ۵
شکل ۱-۵- رفتار کمپلکس سالن به عنوان کاتالیست ۶
شکل ۱-۶- ساختار بلوری کمپلکس سالن مس ۷
شکل ۱-۷- ساختار بلوری کمپلکس سالن نیکل ۷
شکل ۱-۸- مدل فضا-پر(a) شبکه دو بعدی دو لبه از یک مارپیچ چپ گرد، یکی از زنجیره‌های مارپیچ
با رنگ سبز مشخص شده است.(b) واحد لوزی شکل انفرادی ۸
شکل ۱-۹- مهمترین لیگاندهای تشکیل دهنده کمپلکس‌های مارپیچی ۹
شکل ۱-۱۰- تغییرات انرژی پایداری میدان لیگاند برای ساختارهای هشت وجهی و چهاروجهی ۱۳
شکل ۱-۱۱- شکافتگی پنج اوربیتال d اتم مرکزی در میدان‌های مختلف ۱۷
شکل ۱-۱۲- ترکیب خطی اوربیتال‌های σ لیگاند در کمپلکس هشت وجهی ۱۹
شکل ۱-۱۳- ترازهای انرژی وربیتال ملکولی در یک کمپلکس هشت وجهی ۲۰
شکل ۱-۱۴- شکافتگی انرژی اوربیتالهای d در میدان هشت وجهی ۲۱
شکل ۱-۱۵- نمودار انرژی اوربیتال‌ها، نشان‌دهنده انواع انتقال‌های الکترونی در کمپلکس هشت وجهی ۲۳
شکل ۱-۱۶- نمودار جابلانسکی برای سیستم d^6 کم اسپین ۲۶
شکل ۱-۱۷- نمودار انرژی پتانسیل برای ایزومریزاسیون سیس- ترانس ۳۰
شکل ۱-۱۸- مکانیزم تبدیل ایزومر سیس به ترانس ۳۱
شکل ۱-۱۹- مکانیزم تبدیل ساختار انولی به ساختار کتونی ۳۱
شکل ۱-۲۰- چهار نوع سلول اولیه در سیستم ارتورومبیک ۳۵
شکل ۱-۲۱- محور تقارن ساده و محور حلزونی برای محور درجه دو ۳۶
شکل ۱-۲۲- دو گروه فضایی تری‌کلینیک P1 و $P\bar{1}$ ۳۶
شکل۱-۲۳- ساختار بلوری کمپلکس مس ۳۷
شکل ۲-۱- شمای دستگاه فوتوشیمی ۴۰
شکل ۲-۲- سنتز لیگاند دو دندانه‌ای nb_2pn ۴۱

عنوان | صفحه

شکل ۲-۳- سنتز کمپلکس $[Cu(nb_2pn)_2][CuI_2]$ ۴۲
شکل ۲-۴-سنتز لیگاند دودندانه‌ای nb_2cn ۴۳
شکل ۲-۵-سنتز لیگاند دودندانه‌ای db_2pn ۴۴
شکل ۲-۶-سنتز لیگاند چهار دندانه‌ای $h3mb_2pn$ ۴۵
شکل ۲-۷-سنتز کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۴۶
شکل ۲-۸-سنتز کمپلکس $[Cu(h4mb_2pn)]$ ۴۷
شکل ۲-۹-سنتز کمپلکس $[Ni(h5mb_2pn)]$ ۴۸
شکل ۲-۱۰-سنتز کمپلکس $[Cu(h5mb_2pn].CH_3OH$ ۴۹
شکل ۲-۱۱-سنتز کمپلکس $[Ni(h6mb_2pn)]$ ۵۰
شکل ۲-۱۲-سنتز کمپلکس $[Cu(h6mb_2pn)]$ ۵۱
شکل ۲-۱۳-ساختار کمپلکس $[\{(Ph_3P)_2Cl_2Cu\}_2Cu(C_3H_{10}N_2)_2]$ ۵۲
شکل ۲-۱۴- سل ولتامتری چرخه‌ای با یک الکترود کربن شیشه‌ای ۵۴
شکل ۳-۱- ساختار لیگاند nb_2pn ۵۷
شکل ۳-۲- ساختار لیگاند nb_2cn ۶۲
شکل ۳-۳- ساختار لیگاند db_2pn ۶۲
شکل ۳-۴- ساختار لیگاند $h3mb_2pn$ ۶۳
شکل ۳-۵- ساختار لیگاند $h5mb_2pn$ ۶۴
شکل ۳-۶- ساختار کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۶۴
شکل ۳-۷- دیاگرام ORTEP لیگاند nb_2cn ۶۶
شکل ۳-۸- انباشتگی در لیگاند nb_2cn ۶۶
شکل ۳-۹- زوایای دووجهی بین حلقه‌های بنزن در لیگاند nb_2cn ۶۷
شکل ۳-۱۰- ساختار مارپیچی لیگاند nb_2cn ۶۷
شکل ۳-۱۱- دیاگرام ORTEP لیگاند $h3mb_2pn$ ۶۹
شکل ۳-۱۲- انباشتگی در لیگاند $h3mb_2pn$ ۶۹
شکل ۳-۱۳- زاویه دووجهی بین حلقه‌های بنزن در لیگاند $h3mb_2pn$ ۶۹
شکل ۳-۱۴- پیوند های هیدروژنی درون مولکولی در لیگاند $h3mb_2pn$ ۷۰
شکل ۳-۱۵- دیاگرام ORTEP لیگاند $h5mb_2pn$ ۷۲

عنوان | صفحه

شکل ۳-۱۶- انباشتگی در لیگاند $h5mb_2pn$ ۷۲
شکل ۳-۱۷- زاویه دووجهی بین حلقه‌های بنزن در لیگاند $h5mb_2pn$ ۷۳
شکل ۳-۱۸- زاویه دووجهی بین حلقه‌های بنزن در لیگاند $h5mb_2pn$ ۷۳
شکل ۳-۱۹- پیوندهای هیدروژنی در لیگاند $h5mb_2pn$ ۷۳
شکل ۳-۲۰- دیاگرام ORTEP کمپلکس $[\{(Ph_3P)_2Cl_2Cu\}_2Cu(C_3H_{10}N_2)_2]\ 2C_2H_3N$ ۷۵
شکل ۳-۲۱- دیاگرام ORTEP کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۷۶
شکل ۳-۲۲- انباشتگی وپیوندهای هیدروژنی بین ملکولی در کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۷۷
شکل ۳-۲۳- زاویه دووجهی بین حلقه‌های بنزن درکمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۷۷
شکل ۳-۲۴- برهمکنش‌های π-π در کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۷۷
شکل ۳-۲۵- دیاگرام ORTEP کمپلکس $[Cu(h5mb_2pn].CH_3OH$ ۷۹
شکل ۳-۲۶- انباشتگی وپیوندهای هیدروژنی بین ملکول متانول در کمپلکس $[Cu(h5mb_2pn)]$ ۷۹
شکل ۳-۲۷- زاویه دووجهی بین حلقه‌های بنزن درکمپلکس $[Cu(h5mb_2pn].CH_3OH$ ۸۰
شکل ۳-۲۸-پیوند هیدروژنی قوی بین ملکول متانول و اتم اکسیژن در کمپلکس $[Cu(h5mb_2pn]$ ۸۰
شکل ۳-۲۹- طیف جذبی لیگاند nb_2pn در حلال تتراهیدروفوران پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف ۸۲
شکل ۳-۳۰- گذار ایزومری در اثر تابش نور UV در لیگاند nb_2pn ۸۲
شکل ۳-۳۱- طیف جذبی لیگاند nb_2cn در حلال کلروفرم پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف..... ۸۳
شکل ۳-۳۲- طیف جذبی لیگاند db_2pn در حلال کلروفرم پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف ۸۴
شکل ۳-۳۳- طیف خالص چهار ایزومر(A = syn-syn)، (B = anti-syn)، (C = syn-anti)، (D = syn-anti) لیگاند db2pn ۸۵
شکل ۳-۳۴- نمودار غلظت بر حسب زمان تابش دهی برای ملکول‌های ماده اولیه، حدواسط و محصول در لیگاند db_2pn ۸۵
شکل ۳-۳۵- گذار ایزومری در اثر تابش نور UV در لیگاند db_2pn ۸۶
شکل ۳-۳۶- طیف جذبی لیگاند $h3mb_2pn$ در حلال کلروفرم پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف. ۸۷
شکل ۳-۳۷- انتقال پروتون درون ملکولی حالت برانگیخته (ESIPT) ۸۷
شکل ۳-۳۸- گذار ایزومری در اثر تابش نور UV در لیگاند $h3mb_2pn$ ۸۸
شکل ۳-۳۹- طیف جذبی لیگاند $h4mb_2pn$ در حلال کلروفرم پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف. ۸۹

عنوان | صفحه

شکل ۳-۴۰- گذار ایزومری در اثر تابش نور UV در لیگاند $h4mb_2pn$ ۸۹
شکل ۳-۴۱- اثر رزونانسی گروه متوکسی ۸۹
شکل-۳-۴۲- طیف جذبی لیگاند $h5mb_2pn$ در حلال کلروفرم پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف ۹۰
شکل ۳-۴۳- گذار ایزومری در اثر تابش نور UV در لیگاند $h5mb_2pn$ ۹۱
شکل ۳-۴۴- طیف جذبی کمپلکس $[Cu(h4mb_2pn)]$ در حلال تتراهیدروفوران پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف ۹۲
شکل ۳-۴۵- طیف جذبی کمپلکس $[Cu(h4mb_2pn)]$ در حلال کلروفرم پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف ۹۳
شکل ۳-۴۶- طیف جذبی کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ در حلال تتراهیدروفوران پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف ۹۴
شکل ۳-۴۷- طیف جذبی کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ در حلال کلروفرم پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف ۹۵
شکل ۳-۴۸- طیف جذبی کمپلکس $[Cu(h5mb_2pn].CH_3OH$ در حلال کلروفرم پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف ۹۶
شکل ۳-۴۹- طیف جذبی کمپلکس $[Ni(h6mb_2pn)]$ در حلال تتراهیدروفوران پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف ۹۷
شکل ۳-۵۰- طیف جذبی کمپلکس $[Ni(h6mb_2pn)]$ در حلال کلروفرم پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف ۹۸
شکل ۳-۵۱- طیف جذبی کمپلکس $[CuI_2][Cu(nb_2pn)_2]$ در حلال استونیتریل پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف ۹۹
شکل ۳-۵۲- طیف جذبی کمپلکس $2C_2H_3N$ $[\{(Ph_3P)_2Cl_2Cu\}_2Cu(C_3H_{10}N_2)_2]$ در حلال کلروفرم پس از تابش دهی در زمان‌های مختلف ۱۰۰
شکل ۳-۵۳- طیف الکترونی کمپلکس $[Cu(h4mb_2pn)]$ در حلال‌های مختلف ۱۰۱
شکل ۳-۵۴- طیف الکترونی کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ در حلال‌های مختلف ۱۰۲
شکل ۳-۵۵- ولتاموگرام چرخه‌ای لیگاند $h3mb_2pn$ ۱۰۳
شکل ۳-۵۶- ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس $[Cu(h4mb_2pn)]$ ۱۰۴
شکل ۳-۵۷- ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۱۰۵

عنوان | صفحه

شکل ۳-۵۸- ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس [Ni(h6mb$_2$pn)] ۱۰۶
شکل ۳-۵۹- ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس [Cu(h5mb$_2$pn].CH$_3$OH] ۱۰۷
شکل ۳-۶۰- منحنی TG و DTG کمپلکس [Ni(h4mb$_2$pn)] ۱۰۸
شکل ۳-۶۱- منحنی TG و DTG کمپلکس [Cu(h4mb$_2$pn)] ۱۰۹
شکل ۳-۶۲- منحنی TG و DTG کمپلکس [Ni(h5mb$_2$pn)] ۱۱۰
شکل ۳-۶۳- منحنی TG و DTG کمپلکس [Ni(h6mb$_2$pn)] ۱۱۱
شکل ۳-۶۴- منحنی TG و DTG کمپلکس [Cu(h6mb$_2$pn)] ۱۱۲
شکل ۴-۱- طیف IR لیگاند nb$_2$pn ۱۱۴
شکل ۴-۲- طیف IR کمپلکس [Cu(nb$_2$pn)$_2$][CuI$_2$] ۱۱۴
شکل ۴-۳-طیف IR لیگاند nb$_2$cn ۱۱۵
شکل ۴-۴-طیف IR لیگاند db$_2$pn ۱۱۵
شکل ۴-۵- طیف IR لیگاند h3mb$_2$pn ۱۱۶
شکل ۴-۶- طیف IR لیگاند h4mb$_2$pn ۱۱۶
شکل ۴-۷- طیف IR لیگاند h5mb$_2$pn ۱۱۷
شکل ۴-۸- طیف IR لیگاند h6mb$_2$pn ۱۱۷
شکل ۴-۹- طیف IR کمپلکس [Cu(h4mb$_2$pn)] ۱۱۸
شکل ۴-۱۰- طیف IR کمپلکس [Ni(h4mb$_2$pn)] ۱۱۸
شکل ۴-۱۱- طیف IR کمپلکس [Cu(h5mb$_2$pn].CH$_3$OH ۱۱۹
شکل ۴-۱۲- طیف IR کمپلکس [Ni(h5mb$_2$pn)] ۱۱۹
شکل ۴-۱۳- طیف IR کمپلکس [Cu(h6mb$_2$pn)] ۱۲۰
شکل ۴-۱۴- طیف IR کمپلکس [Ni(h6mb$_2$pn)] ۱۲۰
شکل ۴-۱۵- طیف UV-vis لیگاند nb$_2$pn در حلال تتراهیدروفوران ۱۲۱
شکل ۴-۱۶- طیف UV-vis کمپلکس [Cu(nb$_2$pn)$_2$][CuI$_2$] در حلال تتراهیدروفوران ۱۲۱
شکل ۴-۱۷- طیف UV-vis لیگاند nb$_2$cn در حلال کلروفرم ۱۲۲
شکل ۴-۱۸- طیف UV-vis لیگاند h3mb$_2$pn در حلال کلروفرم ۱۲۲
شکل ۴-۱۹- طیف UV-vis لیگاند h4mb$_2$pn در حلال کلروفرم ۱۲۳
شکل ۴-۲۰- طیف UV-vis کمپلکس [Cu(h4mb$_2$pn)] در حلال کلروفرم ۱۲۳

عنوان | صفحه

شکل ۴-۲۱- طیف UV-vis کمپلکس [Ni(h4mb$_2$pn)] در حلال کلروفرم ۱۲۴
شکل ۴-۲۲- طیف UV-vis لیگاند h5mb$_2$pn در حلال کلروفرم ۱۲۴
شکل ۴-۲۳- طیف UV-vis کمپلکس [Cu(h5mb$_2$pn).CH$_3$OH] در حلال کلروفرم ۱۲۵
شکل ۴-۲۳- طیف UV-vis کمپلکس [Ni(h5mb$_2$pn)] در حلال کلروفرم ۱۲۵
شکل ۴-۲۴- طیف UV-vis لیگاند h6mb$_2$pn در حلال کلروفرم ۱۲۶
شکل ۴-۲۵- طیف UV-vis کمپلکس [Cu(h6mb$_2$pn)] در حلال کلروفرم ۱۲۶
شکل ۴-۲۶- طیف UV-vis کمپلکس [Ni(h6mb$_2$pn)] در حلال کلروفرم ۱۲۶
شکل ۴-۲۷ طیف ^{1}H-NMR لیگاند nb$_2$cn ۱۲۷
شکل ۴-۲۸ طیف ^{1}H-NMR لیگاند nb$_2$cn (expand) ۱۲۷
شکل ۴-۲۹ طیف ^{1}H-NMR لیگاند db$_2$pn ۱۲۸
شکل ۴-۳۰ طیف ^{1}H-NMR لیگاند db$_2$pn (expand) ۱۲۸
شکل ۴-۳۱ طیف ^{1}H-NMR لیگاند h3mb$_2$pn ۱۲۹
شکل ۴-۳۲ طیف ^{1}H-NMR لیگاند h3mb$_2$pn (expand) ۱۲۹
شکل ۴-۳۳ طیف ^{1}H-NMR لیگاند h5mb$_2$pn ۱۳۰
شکل ۴-۳۴ طیف ^{1}H-NMR لیگاند h5mb$_2$pn (expand) ۱۳۰
شکل ۴-۳۵ طیف ^{1}H-NMR کمپلکس [Ni(h6mb$_2$pn)] ۱۳۱
شکل ۴-۳۶- طیف جرمی لیگاند nb$_2$pn ۱۳۲
شکل ۴-۳۷- طیف جرمی لیگاند db$_2$pn ۱۳۲

فهرست جدول‌ها

عنوان صفحه

جدول ۱-۱- حالت های اکسایش و شیمی فضایی مس ۱۱
جدول ۱-۲- شدت نوار جذبی در کمپلکس‌های فلزات واسطه ۲۴
جدول ۳-۱- فرکانس و شیوه های ارتعاشی مهم لیگاند nb_2pn ۵۸
جدول ۳-۲- فرکانس و شیوه های ارتعاشی مهم لیگاند nb_2cn ۵۸
جدول ۳-۳- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند db_2pn ۵۸
جدول ۳-۴- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند $h3mb_2pn$ ۵۸
جدول ۳-۵- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند $h4mb_2pn$ ۵۹
جدول ۳-۶- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند $h5mb_2pn$ ۵۹
جدول ۳-۷- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند $h6mb_2pn$ ۵۹
جدول ۳-۸- فرکانس و شیوه های ارتعاشی مهم کمپلکس‌ها ۶۰
جدول ۳-۹- مشخصات طیف الکترونی لیگاندها و کمپلکس‌ها ۶۱
جدول ۳-۱۰- طول پیوند و زاویه پیوندهای انتخابی لیگاند nb_2cn ۶۷
جدول ۳-۱۱- طول پیوند و زاویه پیوندهای انتخابی لیگاند $h3mb_2pn$ ۷۰
جدول ۳-۱۲- طول پیوندهای هیدروژنی در لیگاند $h3mb_2pn$ ۷۰
جدول ۳-۱۳- طول پیوند و زاویه پیوندهای انتخابی لیگاند $h5mb_2pn$ ۷۴
جدول ۳-۱۴- طول پیوند و زاویه پیوندهای انتخابی کمپلکس $[\{(Ph_3P)_2Cl_2Cu\}_2Cu(C_3H_{10}N_2)_2]$ ۷۵
جدول ۳-۱۵- طول پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس $[\{(Ph_3P)_2Cl_2Cu\}_2Cu(C_3H_{10}N_2)_2]$ ۷۵
جدول ۳-۱۶- طول پیوند و زاویه پیوندهای انتخابی درکمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۷۸
جدول ۳-۱۷- طول پیوند و زاویه پیوندهای انتخابی درکمپلکس $[Cu(h5mb_2pn].CH_3OH$ ۸۰
جدول ۳-۱۸- پیوند هیدروژنی درکمپلکس$[Cu(h5mb_2pn].CH_3OH$ ۸۰
جدول ۴-۱- داده های بلور نگاری و پالایش ساختار لیگاند nb_2cn ۱۳۳
جدول ۴-۲- مختصات اتم‌ها و پارامترهای جابه‌جایی ایزوتوپی لیگاند nb_2cn ۱۳۴
جدول ۴-۳- طول پیوند و زاویه پیوند های لیگاند nb_2cn ۱۳۴
جدول ۴-۴- مختصات اتم های هیدروژن و پارامتر های جابه جایی ایزوتروپی لیگاند nb_2cn ۱۳۵
جدول ۴-۵- زاویه های پیچشی لیگاند nb_2cn ۱۳۵
جدول ۴-۶- داده های بلور نگاری و پالایش ساختار لیگاند $h3mb_2pn$ ۱۳۶

عنوان | صفحه

جدول ۴-۷- مختصات اتم‌ها و پارامترهای جابه‌جایی ایزوتوپی لیگاند $h3mb_2pn$ ۱۳۷
جدول ۴-۸- طول پیوند و زاویه پیوند های لیگاند $h3mb_2pn$ ۱۳۷
جدول ۴-۹- مختصات اتم های هیدروژن و پارامتر های جابه جایی ایزوتروپی لیگاند $h3mb_2pn$ ۱۳۸
جدول ۴-۱۰- زاویه های پیچشی لیگاند $h3mb_2pn$ ۱۳۹
جدول ۴-۱۱- پیوندهای هیدروژنی لیگاند $h3mb_2pn$ ۱۳۹
جدول ۴-۱۱- داده های بلور نگاری و پالایش ساختار لیگاند $h5mb_2pn$ ۱۴۰
جدول ۴-۱۲- مختصات اتم‌ها و پارامترهای جابه‌جایی ایزوتوپی لیگاند $h5mb_2pn$ ۱۴۱
جدول ۴-۱۳- طول پیوند و زاویه پیوند های لیگاند $h5mb_2pn$ ۱۴۱
جدول ۴-۱۴- مختصات اتم های هیدروژن و پارامتر های جابه جایی ایزوتروپی لیگاند $h5mb_2pn$ ۱۴۳
جدول ۴-۱۵- زاویه‌های پیچشی لیگاند $h5mb_2pn$ ۱۴۴
جدول ۴-۱۶- داده های بلور نگاری و پالایش ساختار کمپلکس $[Nih4mb_2pn]$ ۱۴۵
جدول ۴-۱۷- مختصات اتم‌ها و پارامترهای جابه‌جایی ایزوتوپی کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۱۴۶
جدول ۴-۱۸- طول پیوند و زاویه پیوند های کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۱۴۶
جدول ۴-۱۹- مختصات اتمهای هیدروژن و پارامترهای جابه جایی ایزوتروپی $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۱۴۷
جدول ۴-۲۰- زاویه‌های پیچشی کمپلکس $[Ni(h4mb_2pn)]$ ۱۴۷
جدول ۴-۲۱- داده های بلور نگاری و پالایش ساختار کمپلکس $[Cu(h5mb_2pn)].CH_3OH$ ۱۴۸
جدول ۴-۲۲- طول پیوند و زاویه پیوند های کمپلکس$[Cu(h5mb_2pn)].CH_3OH$ ۱۴۹

فصل اول

مقدمه و تئوری

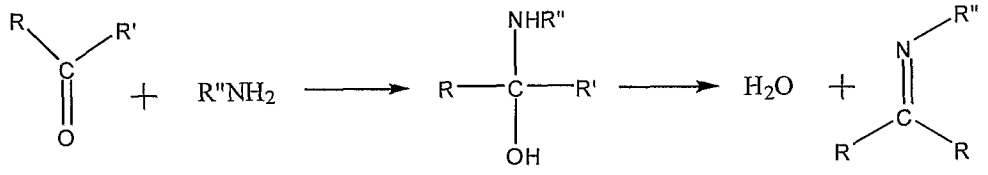
۱-۱- مقدمه

شیمی فلزات واسطه ارتباط وسیعی به شیمی ترکیبات کئوردنیاسیون دارد. این ترکیبات که به کمپلکس‌ها نیز موسومند، نقش بسیار مهمی در زندگی امروزی ما دارند. مطالعه و بررسی آنها برای درک مفاهیم پیوند شیمیایی و آگاهی یافتن از قواعد و قوانین حاکم بر شیمی معدنی و فراگیری آن نقش بسزایی دارد. علاوه بر اهمیت کاربردی و اقتصادی این ترکیبات از نقطه نظر بررسی‌های نظری نیز دارای اهمیت زیادی هستند. برای سالیان دراز کمپلکس‌ها فقط مورد توجه شیمیدانان نظری و معدنی بودند، اما امروزه کاربرد مهم این ترکیبات بخصوص در زمینه درک فرایندهای زیستی مشخص شده است. تهیه و شناخت ترکیبات کئوردیناسیون همواره یکی از موضوعات مهم مورد بررسی در شیمی معدنی بوده است. سنتز این ترکیبات در آزمایشگاه هنوز هم به نوآوری و تلاش گسترده نیاز دارد.

۱-۱-۱- بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها

بازهای شیف[1] و کمپلکس‌های آن‌ها به دلیل داشتن خواص کاتالیزوری، خاصیت کریستال مایع [۱]، خاصیت اپتیک غیر خطی[2] [۲]، به عنوان مدلی برای آنزیم‌ها جهت بررسی ساختار، ماهیت و عملکرد آن‌ها در سیستم‌های بیولوژیکی [۳] و داشتن خواص دارویی مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته‌اند [۴]. لذا سنتز و بررسی ویژگی‌های ساختاری و اسپکتروسکوپی آن‌ها نه تنها می‌تواند در توسعه بنیادی شیمی کئوردیناسیون مفید باشد، بلکه می‌تواند در بررسی عملکرد آن‌ها در سیستم‌های بیولوژیکی نیز مفید واقع شود و اهمیت فلزات مختلف را در سیستم‌های بیولوژیکی مشخص کند [۵].

از متراکم نمودن آمین‌های نوع اول با آلدهیدها و کتون‌ها محصول‌هایی که با عنوان ایمن شناخته شده‌اند به دست می‌آیند، که دارای پیوند دو گانه بین کربن و نیتروژن (C=N) می‌باشند. ضرورت دارد که حداقل یک گروه آریل به اتم کربن یا نیتروژن متصل شود، در غیر این صورت این ترکیبات به طور سریع تجزیه یا پلیمر می‌شوند. ایمین‌های حاصل را به نام شیف که اولین بار آنها را گزارش کرد، باز شیف می نامند [۶]. رایج‌ترین روش تهیه باز شیف همان‌گونه که در واکنش تراکمی زیر بین (۱) و (۲) نشان داده شده است. با تشکیل حد واسط همی آمینال (۳) به راحتی صورت می‌گیرد.



(۱) (۲) (۳) (۴)

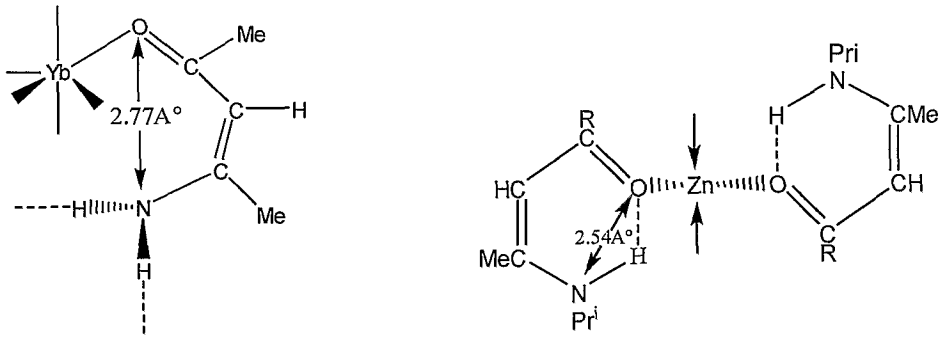
باید در نظر داشت که تعداد کمی از بازهای شیف که به طور معمول به‌عنوان لیگاند استفاده می‌شوند به صورت کمپلکس نشده تهیه و شناسایی شده‌اند. از این رو سنتز کمپلکس‌های فلزی از لیگاندهای باز شیف به طور گسترده‌ای در حال انجام است [۷].

۱-۱-۲- بازهای شیف دو دندانه‌ای (لیگاندهای با اتم دهنده N و O)

گروه وسیعی از بازهای شیف دو دندانه‌ای به‌عنوان لیگاندهای فلزی با گروه‌های دهنده N و O استفاده شده‌اند [۸-۱۰]. برای مثال، لیگاندهای دو دندانه‌ای مشتق شده از بتا-دی کتون‌ها و NH_2Pr^i که تنها از راه اتم اکسیژن به Zn(II) کئوردینه می‌شوند و طبق شواهد طیفی IR، پیوند هیدروژنی درون ملکولی را حفظ می‌کنند شکل (۱-۱-a).

---

[1] Schiff bases
[2] Nonlinear Optics (NLO)



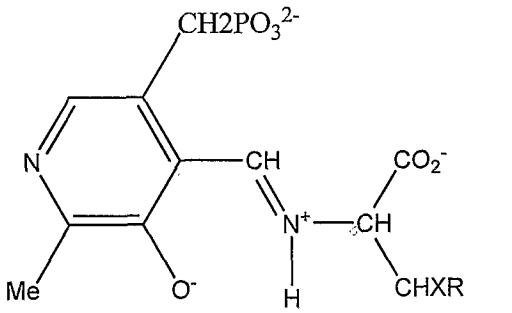
شکل (۱-۱-**b**)　　شکل (۱-۱-**a**)

شکل ۱-۱- کمپلکس‌های **Zn** و **Yb** با لیگاندهای بازشیف دودندانه‌ای

استیل استون ایمین خنثی در شکل (۱-۱-b) به یون $Yb^{(III)}$ از راه اتم اکسیژن خود در کمپلکس کئوردینه می‌شود، اما در این مورد هیچ پیوند هیدروژنی درون ملکولی یافت نمی‌شود. چون گروه NH_2 در پیوندهای هیدروژنی با اتم اکسیژن (acac) دیگر ملکول‌های کمپلکس در بلور شرکت دارد. در نتیجه طول N...O به میزان ۲/۷۷ Å افزایش می یابد، در مقایسه با باز شیف دیگر، شکل (۱-۱-a) که طول N...O ۲/۵۴ Å است. در اینجا فرم کتوآمین به انول ایمین ترجیح داده می‌شود.

۱-۱-۳- بازهای شیف سه دندانه‌ای

بسیاری از بازهای شیف سه دندانه‌ای به‌عنوان لیگاندهای آنیونی دارای گروه‌های دهنده N_2O، NOS، NO_2 و NSO هستند [۱۱-۱۴]. بازهای شیف حاصل از پیریدوکسال فسفات و آمینواسیدها به‌عنوان حد واسطها در بسیاری از واکنش‌های مهم زیستی مانند کربوکسیل زدایی پیشنهاد شده‌اند. بازهای شیف حاصل از پیریدوکسال فسفات و آمینواسیدها به‌عنوان لیگاندهای سه دندانه از راه نیتروژن ایمین، اکسیژن فنولی و یکی از اتم‌های اکسیژن کربوکسیلات عمل می‌کنند (شکل ۱-۲) [۱۵و۱۶].



شکل ۱-۲- باز شیف حاصل از پیریدوکسال فسفات و آمینواسیدها