

دانشگاه لرستان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

عنوان پایان نامه

1- سنتز و شناسایی کمپلکس‌های یون‌های Cd(II) , Zn(II) , Sn(II) , Hg(II) , Pb(II) Ni(II) با لیگاند 5-(2-(4-متیل - فنیل)-1-دی آزنیل)-2-[[2-سولفانیل فنیل) ایمینو]-1-بنزول

2- بررسی تئوری و محاسبه اتم در مولکول پیوندهای هیدروژنی و دی هیدروژنی در کلاسترهای BH_4^- و 1 تا 4 مولکول H_2O

نگارش

ناهیدزارع

استاد راهنما

دکتر عابدین زبردستی

استاد مشاور

پروفسور علی کاکائزادی فرد

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

بهمن ماه 1389



دانشگاه لرستان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

عنوان پایان نامه

1- سنتز و شناسایی کمپلکس‌های یون‌های Cd(II) , Zn(II) , Sn(II) , Hg(II) , Pb(II) و Ni(II) با لیگاند 5-(2-(4-متیل - فنیل)-1-دی آزنیل)-2-[[2-سولفانیل فنیل] ایمینو]-1-بنزول

2- بررسی تئوری و محاسبه اتم در مولکول پیوندهای هیدروژنی و دی هیدروژنی در کلاسترهای BH_4^- و 1 تا 4 مولکول H_2O

نگارش

ناهیدزارع

استاد راهنما

دکتر عابدین زبردستی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

بهمن ماه 1389

نام خانوادگی: زارع	نام: ناهید
<p>عنوان پایان نامه: 1- سنتز و شناسایی کمپلکس های فلزی یون های نیکل (II)، جیوه (II)، کادمیوم (II)، سرب (II)، قلع (II)، روی (II) با لیگاند 5-(2-(4-متیل-فنیل) -1- دی آزنیل)-2-}[(2-سولفانیل فنیل) ایمینو]-1-بنزول</p> <p>2- مطالعه تئوری خوشه های با پیوند دی هیدروژنی تترا هیدرو بورات با مولکول آب</p>	
استاد راهنما: عابدین زبردستی	
درجه تحصیلی: دکترای تخصصی	رشته: شیمی
محل تحصیل (دانشگاه): دانشگاه لرستان	گرایش: شیمی معدنی
محل تحصیل (دانشگاه): دانشگاه لرستان	دانشکده: علوم پایه
تاریخ فارغ التحصیلی:	گروه آموزشی: شیمی
تعداد صفحه:	تعداد صفحه:
<p>چکیده: در قسمت اول این کار ابتدا واکنش دو مول از لیگاند 5-(2-(4-متیل-فنیل) -1- دی آزنیل)-2-}[(2-سولفانیل فنیل) ایمینو]-1-بنزول (H₂L) با یک مول نمک نیترات یا کلرید فلزات نیکل (II)، کادمیوم (II)، سرب (II)، قلع (II)، روی (II) در حلال THF به منظور تهیه کمپلکس های فلزی مورد بررسی قرار گرفت. لیگاند از طریق زوج الکترون های روی اتم های اکسیژن و نیتروژن ایمینی به این فلزات کئوردینه شد. محصولات به دست آمده با روش های دستگاهی FT-IR, UV-Vis، ¹H NMR و ¹³C NMR مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند.</p> <p>در قسمت دوم این پروژه تشکیل کمپلکس های هیدروژنی و دو هیدروژنی بین BH₄⁻ با یک تا چهار مولکول H₂O مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده، رابطه عکس بین طول و قدرت پیوند با اندازه کلاستر وجود دارد. به طور کلی نتایج نشان می دهند که با افزایش اندازه کلاستر پایداری آن ها افزایش می یابد. در پیوند B-H کلاسترها نسبت به B-H آزاد یک جابجایی به سمت طول موج های کوتاه و در پیوند O-H کلاسترها نسبت به O-H آزاد یک جابجایی به سمت طول موج های بلند مشاهده می شود.</p>	

1-1- مقدمه

شیمی فلزات واسطه ارتباط وسیعی به شیمی ترکیبات کئوردیناسیون دارد. این ترکیبات که به کمپلکس‌ها نیز موسوم‌اند 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 به خصوص در زمینه درک فرآیندهای زیستی مشخص شده است.

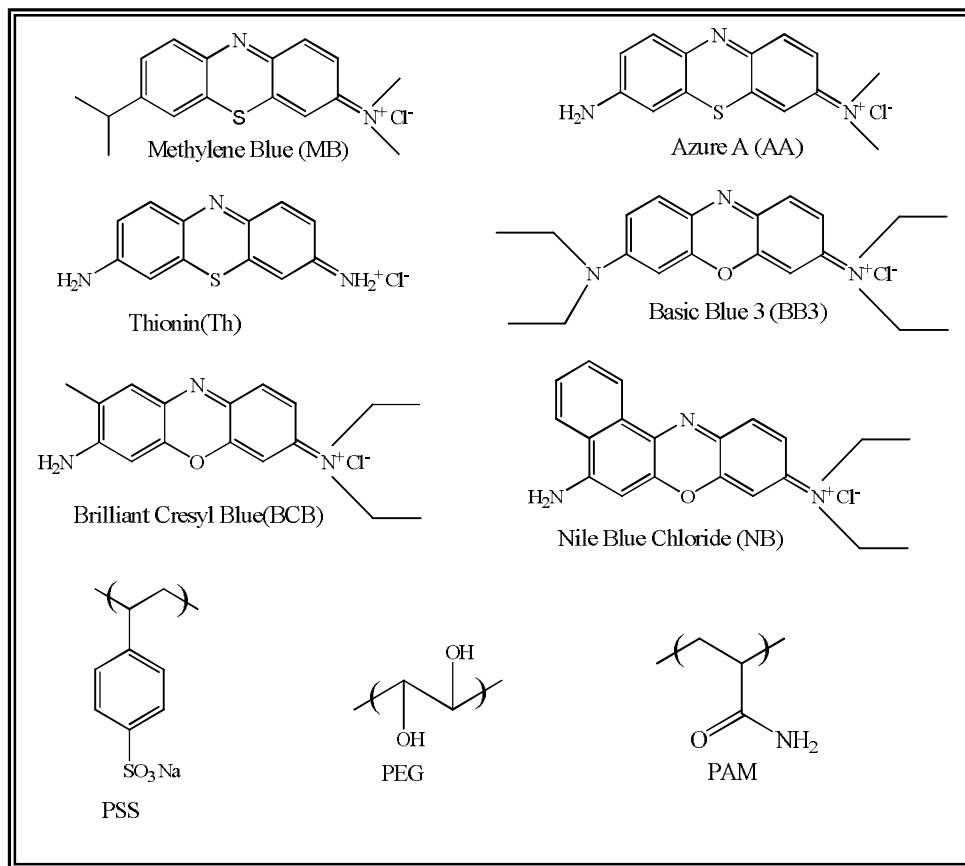
از آنجایی که ماده زنده، بر خلاف دنیای ساده و کم تحرک مواد معدنی، بر ساختارهای پیچیده قوی (مانند سلول) استوار است که با برقراری جریان مداوم غذایی و انرژی در حالت‌های دور از تعادلی نگه داشته می‌شود. نقش بیولوژیکی ترکیبات ویون‌های معدنی اغلب در ارتباط با این جریان‌ها و ایجاد ساختارهای پیچیده سلولی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [1]. یون‌های فلز علاوه بر نقشی که در دینامیک فرآیند بیولوژیکی و پایدار کردن صورت‌بندی‌های بیو مولکول‌های بزرگ ایفاء می‌کنند به صورت مواد معدنی بلورین و یا مواد بی شکل به عنوان مواد ساختمانی در بسیاری از موجودات زنده نیز اهمیت دارند.

1-2- مقدمه‌ای بر رنگ‌ها

به طور کلی مواد رنگی به دو دسته رنگدانه‌ها و رنگ‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. رنگدانه‌ها ترکیباتی نامحلول در آب هستند که با ایجاد تغییراتی در ساختمان شیمیایی آن‌ها در آب قابل حل می‌گردند. در این صورت ممکن است بتوان آن‌ها را به عنوان رنگ در رنگرزی به کار برد [3]. بخشی از مولکول که مسئول تولید رنگ در رنگدانه است، کروموفور (رنگ‌ساز) نامیده می‌شود. اختلاف سطوح انرژی در اوربیتال مولکولی گروه کروموفور در ناحیه طیف مرئی قرار می‌گیرد.

کروموفورها معمولاً از یکی از دو حالت زیر ناشی می‌شوند. 1- سیستم‌های شامل اوربیتال π نامستقر که سطوح انتقال الکترون‌ها در طول اوربیتال‌های p گسترش یافته‌اند و اغلب در سیستم‌های آروماتیک دیده می‌شوند (مانند رتینال). 2- کروموفورهای کمپلکس فلزی که شامل سطوح انرژی گوناگون حاصل از شکافتگی اوربیتال‌های d می‌باشند. (مانند کلروفیل) [4]. رنگ‌ها را بر اساس کروموفورهای موجود در ساختمان آن‌ها به دسته‌های گوناگون به عنوان نمونه رنگ‌های آنتراکینون، رنگ‌های آزو، ایندامین‌ها، تری آزول‌ها، فلوران‌ها رنگ‌های رودامین و ... تقسیم بندی می‌کنند [5]. رنگ‌های سنتزی به دلیل پایداری و خواص پوشانندگی مناسب‌تر به سرعت جانشین رنگ‌های طبیعی شدند. اولین رنگ آلی سنتزی توسط هنری پرکین در سال 1856 تهیه شد [4].

تعدادی از رنگدانه‌های کاتیونی مسطح شامل عوامل رنگ ساز $-NH_2$ ، $-C=N$ ، $-OH$ و ... در شکل (1-1) نشان داده شده است.



شکل (1-1) ساختار مولکولی تعدادی از رنگدانه‌های با گروه‌های کروموفور مختلف

تغییر گروه‌های استخلافی موجب تغییر نظم درون مولکولی در رنگدانه‌های ایجاد شده جدید می‌شود. از میان این رنگدانه‌ها TH، با دو گروه رنگ ساز NH_2 و OH وجود پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های OH و NH_2 خود تجمعی (self-assembly) از خود نشان می‌دهد [6].

3-1- ترکیبات آزو

1-3-1- مواد رنگ‌زای آزو

رنگ‌های آزو ترکیباتی سمی هستند که در بردارنده حداقل یک گروه عاملی $\text{R-N=N-R}'$ باشند. R' و R گروه‌های آلکیل یا آریل هستند. وجود سیستم‌های اوربیتالی π نامستقر در ترکیبات آریل آزو موجب ظهور رنگ‌های روشن از زرد تا قرمز می‌شود، از این ترکیبات در رنگ آمیزی بافت‌ها، پلاستیک

ها و مواد مختلف، مطالعات زیست شناسی، پزشکی و در تهیه مواد آلی پیشرفته استفاده می شود [7-10]. ترکیبات آزو آروماتیک از واکنش جفت شدن تحت واکنش جانشینی الکترون دوست انجام می گیرد [11]. ترکیبات آزو آروماتیک نسبت به ترکیبات آزو آلیفاتیک متداول تر هستند. پیوند C-N در ترکیبات آزو آلکیل در دمای بالا یا تحت تاثیر تابش نور شکسته شده و موجب از دست دادن گاز نیتروژن و تولید رادیکال آزاد می شود. به همین دلیل برخی ترکیبات آزو آلیفاتیک، مانند بیس آزو بیس ایزوبوتیل نیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر رادیکالی در واکنش های پلیمریزاسیون به کار می روند [12].

1-3-2- تهیه ترکیبات آزو

ترکیبات اصلی آزو از نوع $R-N=N-R$ می باشند که R می تواند رادیکال آریل و R' یک رادیکال آریل یا آلکیل استخلاف شده می باشد. این ترکیبات ممکن است از طریق کاهش ترکیبات نیترو در محلول قلیایی به وسیله اکسایش ترکیبات هیدرازو یا به وسیله برهم کنش یک آمین دی آزو ته شده و هر ترکیبی از نوع فنولی یا آمینی تهیه شوند. نوآرایی دی آزو آمین ها زمانی که این ترکیبات با یک نمونه بازی و هیدروکلرید آن گرم می شوند صورت می گیرد. ترکیبات آزو به شدت رنگی هستند ولی نمی توانند به عنوان مواد رنگی استفاده شوند مگر این که نمک اسید و بازی تشکیل دهند. این ترکیبات از طریق عوامل اکسیدکننده به صورت ترکیبات آزواکسی و با حضور عوامل کاهنده به صورت ترکیبات هیدرازو یا آمین ها تبدیل می شوند.

1-3-3- رنگ های آزو آروماتیک

رنگ های آزو آروماتیک استخلاف شده با گروه های آزو ($-N=N-$) در طبقه بزرگی از رنگدانه ها قرار دارند که حضور این ترکیبات در فاضلاب های صنعتی ممکن است مشکلات زیست محیطی زیادی را به بوجود آورد. جهت حذف آلودگی های مواد آلی روش های بیولوژیکی زیادی مورد بررسی قرار گرفته است. تعدادی از محققین نشان دادند که از طریق کاهش رنگ های آزو از طریق میکروب بی

هوازی، آمین‌های آروماتیک بی‌رنگ تشکیل می‌شوند. سمیت رنگ‌های آزو در حدود 150-200 mg/l و سمیت آمین‌های آروماتیک در حد 100-300 mg/l تعیین شده است [13].

1-3-4- متابولیسم ترکیبات آزو

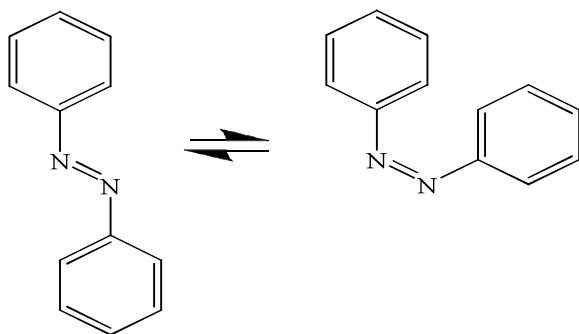
ترکیبات آزو در نساجی، چاپ، تولید کاغذ، صنایع دارویی و صنایع غذایی زیاد استفاده می‌شوند. وقتی که این ترکیبات وارد بدن می‌شوند، توسط میکرو اورگانیزم‌های روده‌ای به صورت آمین‌های آروماتیک که عامل اصلی سرطان هستند متابولیز می‌شوند. همین‌طور آنزیم‌های کاهشی در کبد تفکیک کاهشی پیوند در ترکیبات آزو جهت تشکیل آمین‌های آروماتیک را کاتالیز می‌کنند ولی از اهمیت کمتری نسبت به کاهش روده‌ای برخوردارند. از روش‌های کروماتوگرافی برای جداسازی و تشخیص آزومتان و آزو کسی‌متان و متیل آزومتانول استفاده می‌شود. این روش‌ها برای آنالیز کیسه صفرا و ادرار به کار برده می‌شوند ترکیب 1،2-دی‌متیل‌هیدرازین عامل سرطان‌زای روده بزرگ است.

1-3-5- کاربرد ترکیبات آزو

ترکیبات آزو به چند دسته مونوآزو، دی‌آزو و پلی‌آزو تقسیم می‌شوند. هم‌چنین این رنگ‌ها گاهی به صورت کمپلکس‌های فلزی تهیه می‌شوند که به آن‌ها رنگدانه‌های آزو فلز می‌گویند [14-15]. از این ترکیبات علاوه بر تهیه پودرهای پوشش‌دهنده سطوح و رنگ‌آمیزی ظروف پلاستیک، در ساخت گیرنده‌های نوری برای تهیه انواع هولوگرام و پیل‌های خورشیدی و تولید جوهرهای چاپ و غیره استفاده می‌شود. هم‌چنین برخی از مواد رنگ‌زای آزو مانند انواع مشتقات آزواستانیلید فعالیت ضد باکتریایی دارند [16-25].

1-3-6- کاربرد ترکیبات آزو در ذخیره اطلاعات نوری

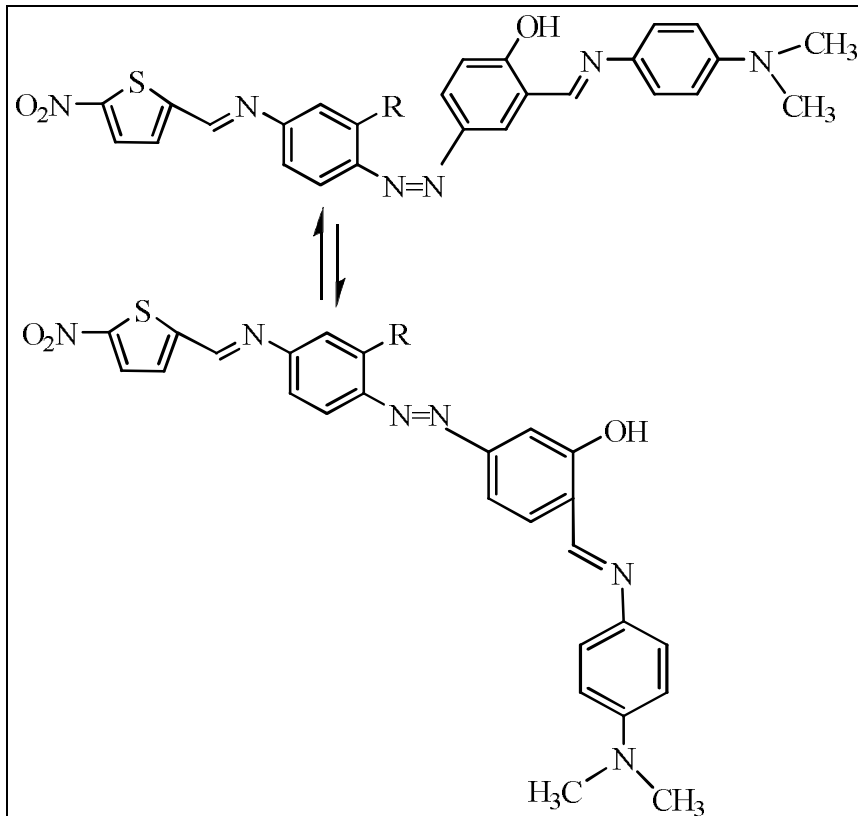
ترکیبات آزو یکی از مهم‌ترین ترکیبات با قابلیت ذخیره اطلاعات نوری و سوئیچ‌های نوری هستند [26-29]. به طور کلی رنگ‌های سیانین، فتالو سیانین و رنگدانه‌های آزو به عنوان یک لایه ثابت در شنا ساگر های DVD استفاده می‌شوند. اما در این میان ترکیبات آزو و کمپلکس‌های فلزی آن‌ها در مقایسه با سیانین و فتالوسیانین‌ها دارای پایداری حرارتی بالاتری می‌باشند [32-33]. به عنوان نمونه فوتوکرومیک ایزومریزاسیون سیس - ترانس کروموفورهای آزوبنزن، تحت تاثیر تابش به طور گسترده در سوئیچ‌های مولکولی به کار می‌روند (شکل 1-2) [30-31].



شکل (1-2) آزو بنزن به عنوان یک سوئیچ مولکولی

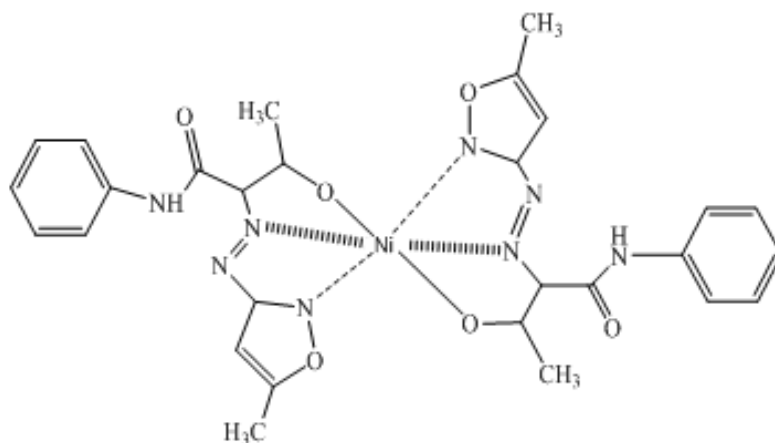
ایزومریسم نوری دو گونه از رنگدانه‌های آزو که شامل پیوند ایمنی نیز می‌باشند، در شکل

(3-1) نشان داده شده است [31].



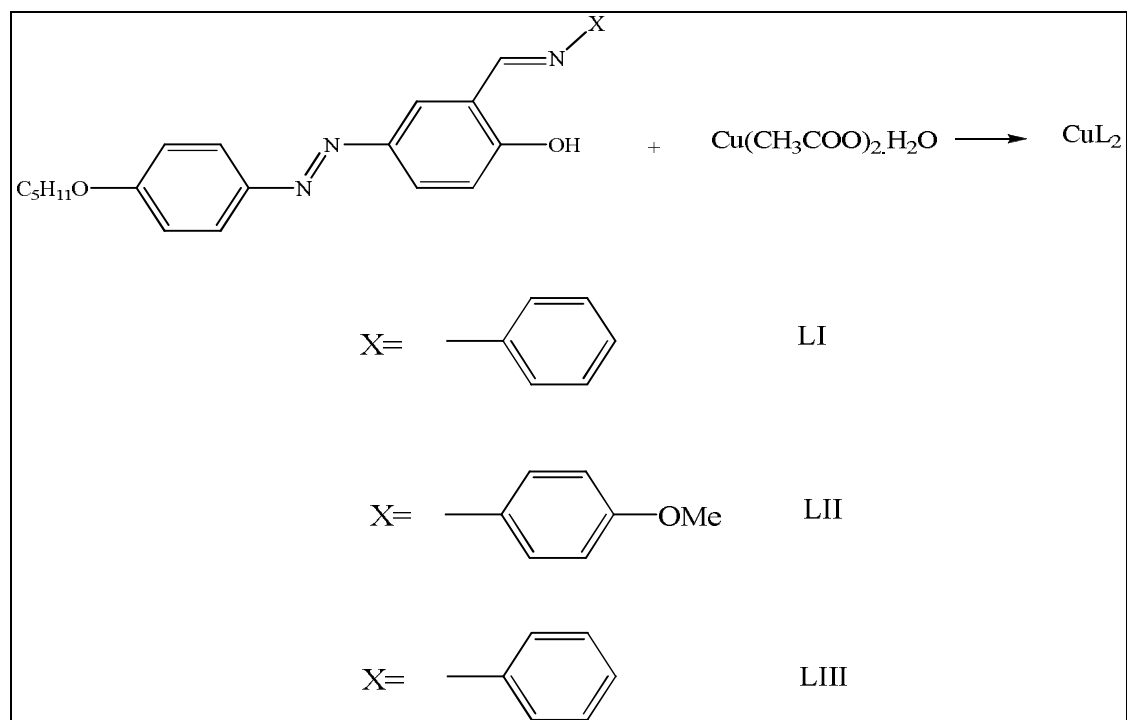
شکل (3-1) فوتوایزومریسم نوری گونه‌ای از رنگدانه‌های آزو شامل پیوند ایمنی و گروه‌های تیوفن

کمپلکس نیکل یک لیگاند مونوآزو که می‌تواند به عنوان نمونه‌ای از سیستم ذخیره نوری مورد استفاده قرار گیرد در شکل (4-1) نشان داده شده است [32].



شکل (4-1) نمونه‌ای از یک کمپلکس آزو نیکل (II) به عنوان سیستم ذخیره اطلاعات نوری

هم‌چنین ترکیبات دی‌آزو حاوی پیوند ایمنی نیز به منظور بررسی خواص نوری آنها تهیه شده است [34]. با بررسی طیف جذبی کمپلکس‌هایی شامل پیوندهای ایمنی با دو واحد آزو مشخص شد که افزایش در تعداد گروه‌های رنگ‌زای آزو موجب افزایش ضریب جذب نوار ماکزیمم در رنگدانه و بهبود خواص نوری آنها می‌گردد. علاوه بر این ترکیبات آزو به دلیل تغییر مکان و شدت نوار جذب ماکزیمم، در نتیجه تغییر رنگ در محلول‌های متفاوت در تولید حسگرهای شیمیایی به کار می‌روند [31]. از جمله بازهای شیف شامل گروه‌های آزو، LI، LII، LIII در شکل (5-1) می‌باشد که کمپلکس مس آنها تهیه و خواص نوری آنها مورد مطالعه قرار گرفت [33].



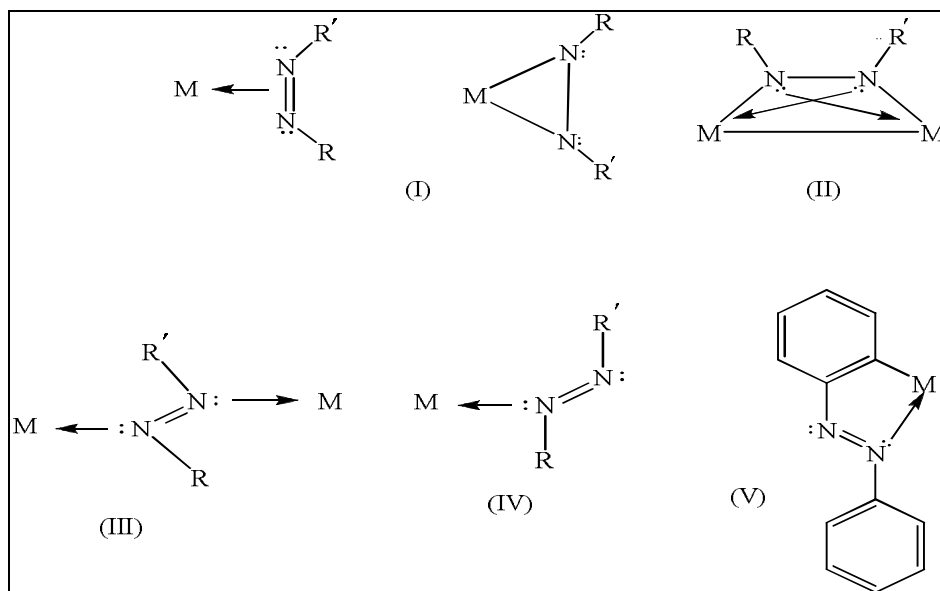
شکل (5-1) نمونه‌ای از ترکیب آزو - ایمین با قابلیت سوئیچ شدن

گروه آزو موجود در این ترکیبات ضمن افزایش طول سیستم π و قابلیت ایزومر شدن نوری، توانایی سوئیچ شدن، هم‌چنین وجود فعالیت نوری در این ترکیبات می‌تواند موضوع تحقیقات مهم در آینده به شمار آید [35].

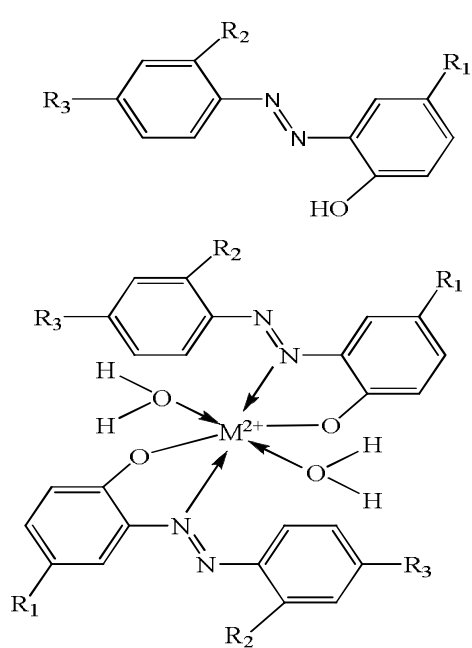
1-3-7- ترکیبات آزو به عنوان لیگاند در سنتز کمپلکس‌های فلز

در سال‌های اخیر کمپلکس‌هایی شامل پیوند فلزات واسطه با گروه‌های آزو گزارش شده است. به نظر می‌رسد که هر دو جفت الکترون بر روی نیتروژن‌های گروه آزو، به سختی می‌تواند با فلز واسطه پیوند دهد شکل (1-6) [36]. تعدادی از رنگ‌های جدید آزو شامل اورتو هیدروکسی و کمپلکس‌های آزو فلز از واکنش این ترکیبات با یون‌های فلزات دو ظرفیتی مس، نیکل و کبالت تهیه شد که ساختار شیمیایی آن‌ها در شکل (1-7) ارائه شده است [37]. امروزه این نوع کمپلکس‌ها بسیار مورد توجه قرار دارند زیرا افزون بر این که دارای مقاومت شیمیایی و حرارتی بالایی هستند دارای رنگ‌های متنوعی بوده و

خواص منحصر به فردی نیز دارند، به عنوان مثال رنگ‌های مونوآزو فلز دارای شدت رنگ بالا بوده و در برابر نور بسیار مقاوم اند [38-39].



شکل (6-1) احتمال کنوردینه شدن گروه عاملی آزو به یون‌های فلز

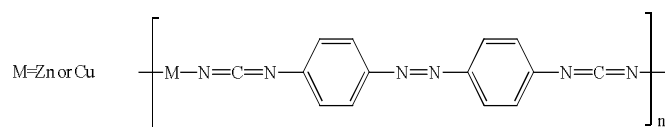


$M^{2+} = Cu, Ni, Co$

شکل (7-1) آزو فلزهای شامل گروه‌های هیدروکسی

Ligand	R ₁	R ₂	R ₃
H ₂ L ₁	-tert-butyl	H	NO ₂
H ₂ L ₂	-sec-butyl	Cl	NO ₂
H ₂ L ₃	-tert-butyl	Cl	NO ₂

برای نخستین بار دو رنگدانه پلیمری جدید آزو با فرمول $[Zn(azodicyl)]_n$ و $[Cu(azodicyl)]_n$ (لیگاندهای دی فنیل azodicyl=دی آنیون 4،4-دی آزو-دی (فنیل سیانامید) تهیه شده است شکل (8-1). لیگاندهای دی فنیل سیانامید به دو شیوه می توانند به فلز مرکزی کئوردینه شوند، به وسیله نیتروژن انتهایی گروه نیتریل و یا به وسیله نیتروژن ایمنی متصل به حلقه فنیل، شیوه این اتصال، به حالت اکسایش فلز مرکزی و بار لیگاند فنیل سیانامید (خنثی یا آنیونی) بستگی دارد [41]. داده های IR نشان داد که کئوردیناسیون گروه های سیانامید در این رنگدانه ها به وسیله نیتروژن انتهایی صورت گرفته است [40].



شکل (8-1) کمپلکس آزو فلز $[Zn(azodicyl)]_n$ و $[Cu(azodicyl)]_n$

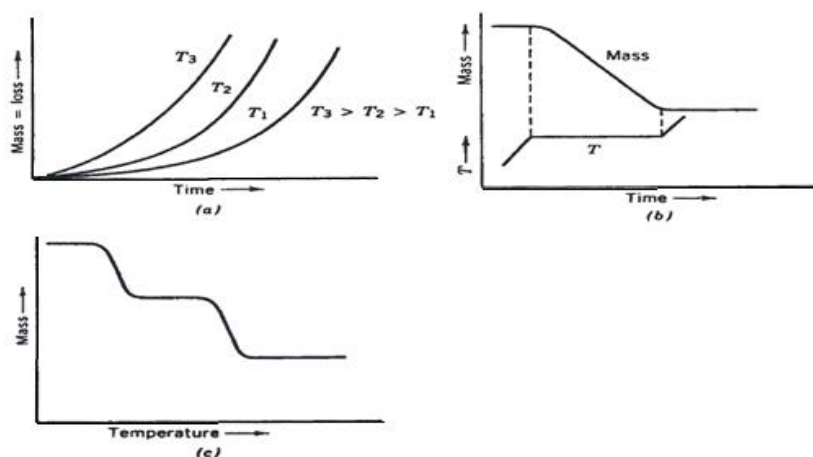
8-3-1- پایداری حرارتی ترکیبات آزو

آنالیز حرارتی (TA) عبارتست از کلیه تکنیک هایی که به کمک آنها خاصیتی از یک ماده یا محصول حاصل از واکنش، زمانی که تحت یک برنامه حرارت دهی کنترل شده ای قرار می گیرد، به صورت تابعی از درجه حرارت اندازه گیری می شود. در روش ترموگراویمتری (TG) میزان تغییر جرم نمونه (جرم به دست آمده یا از دست رفته) به صورت تابعی از درجه حرارت یا در دماهای مختلف به صورت تابعی از زمان اندازه گیری می شود. ترموگراویمتری دارای سه روش متداول است شکل (9-1).

a- ترموگراویمتری ایزوترمال یا دمای ثابت : در این روش جرم نمونه به صورت تابعی از زمان، در دمای ثابت اندازه گیری می شود.

b- ترموگراویمتری شبه ایزوترمال : در این روش به نمونه حرارت داده می شود به طوری که در هر سری افزایش درجه حرارت، به جرم ثابتی برسد.

C- ترموگراویمتری دینامیک : این تکنیک متداول تر از موارد 1 و 2 بوده و در آن وزن یک ماده در محیطی که با سرعت کنترل شده‌ای گرم یا سرد می‌شود به صورت تابعی از زمان ثبت می‌گردد. در این روش میزان کاهش وزن نسبت به زمان یا درجه حرارت ثبت می‌شود.



شکل (9-1) روش‌های ترموگراویمتری

در این جا ذکر این نکته لازم است که اصولاً نمودار ترموگراویمتری یک ماده، معرف میزان پایداری حرارتی آن به منظور ترکیب درصد نمونه اولیه، نمونه واسطه و محصول نهایی بوده و هنگامی می‌توان توسط این روش اطلاعات سودمندی به دست آورد که نمونه در طول فرایند حرارت‌دهی، محصول فراری آزاد نماید که بتوانیم آن را توسط روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی کاملاً مشخص کنیم. از طرف دیگر TG تغییر وزن ناشی از پدیده انتقال را به صورت کمی در اختیار تجزیه‌گر قرار می‌دهد. به عنوان نمونه TG قادر است مستقیماً افت وزنی با زمان و دمای از دست دادن آب یا سایر ترکیبات فرار و همچنین تجزیه و تخریب نمونه را ثبت کند. برای هر ماده خالص منحنی TG منحصر به فرد است چون واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی که در محدوده معینی از دما برای هر ترکیب روی می‌دهد نیز منحصر به فرد بوده و سرعت این تغییرات و ترتیب آن‌ها تابعی از ساختمان مولکولی است. تغییرات وزن ناشی از شکستن یا تشکیل پیوندهای فیزیکی و شیمیایی در دماهای بالا موجب خارج شدن مواد فرار یا

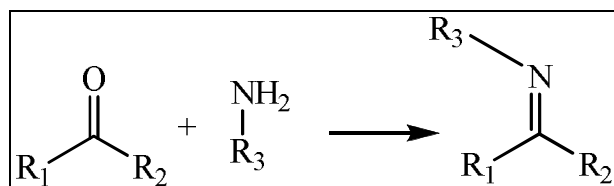
تشکیل محصولات سنگین تر می گردد. محدوده دمای مفید برای تکنیک TG، از دمای محیط تا $^{\circ}\text{C}$ 1200 در اتمسفر خنثی یا غیرخنثی می باشد. پارامترهای موثر بر ترموگراویمتری را می توان به دو گروه تقسیم نمود : الف) پارامترهای دستگاهی، که شامل سرعت ثبت یا حرکت ثبات، اتمسفر کوره، شکل نمونه، حساسیت ثبات است و ب) پارامترهای مربوط به خصوصیات نمونه، که شامل مقدار نمونه، اندازه ذرات، حلالیت گازهای آزاد شده، حرارت واکنش، طبیعت نمونه و قابلیت حرارتی نمونه می باشد. علیرغم این که کلیه عوامل فوق در نتایج به دست آمده نقش به سزایی دارند، اما در میان آن ها اثر سرعت حرارت دهی از اهمیت بیشتری برخوردار است.

روش ترموگراویمتری TG دارای کاربردهای بسیار متنوع و متفاوتی از جمله تجزیه حرارتی مواد آلی، معدنی و پلیمری و پایداری حرارتی آن ها، خوردگی فلزات در اتمسفرهای مختلف در دماهای بالا، واکنش های حالت جامد، کلسینه شدن مواد، تقطیر و تبخیر مایعات، پیرولیز چوب، ذغال و نفت، تعیین رطوبت مواد فرار و درصد خاکستر آن ها، تعیین سرعت تبخیر و تصعید می باشد. استفاده از تکنیک TG تنها هنگامی موثر است که در اثر اعمال حرارت، تغییر جرمی مشاهده گردد.

خواص حرارتی ترکیبات آزو نقش مهمی را در استفاده از آن ها به عنوان رنگدانه های آزو ایفا می کند. به عنوان نمونه محدوده دمای تجزیه حاصل از منحنی های TG / TA رنگدانه های آزو در شکل (1-11) نشان می دهد که پایداری حرارتی آن ها بسیار مناسب است. بنابراین از آن ها می توان در رنگ کردن انواع پلیمرهای PP، PVC و PE استفاده کرد، بدون این که رنگدانه تجزیه شود. دمای اکستروژن کردن این پلیمرها بسیار کمتر از دمای تجزیه این رنگدانه است و این موضوع بسیار اهمیت دارد، زیرا بسیاری از رنگدانه های آلی فاقد پایداری حرارتی لازم برای اکستروژن شدن با انواع پلیمرهای متداول هستند و نمی توان آن ها را برای رنگ کردن پلیمرها استفاده کرد [40]. هم چنین به دلیل پایداری مناسب ترکیبات آزو، یکی از مهم ترین کاربردهای آن ها به عنوان مواد با قابلیت ذخیره اطلاعات نوری می باشد. نتایج حاصل از داده های TG / TA در شکل (1-5) نشان داد ترکیب L(III) و کمپلکس های مس (II) آن، پایداری کمتری دارند که این ناپایداری به وجود ساختار سیکلو هگزیل در این ترکیبات مربوط می شود. بر اساس داده های به دست آمده، کمپلکس های مس (II) حاصل از این لیگاندها تا دمای 250 پایداری دارند، بنابراین می توان از آن ها به عنوان رنگدانه استفاده کرد [33].

4-1- تعریف باز شیف

از واکنش تراکمی بین یک ترکیب دارای گروه کربونیل که معمولاً آلدهیدها و یا کتون‌های ساده و استخلاف شده می‌باشد با آمین‌های نوع اول، ترکیب‌های ایمینی حاصل می‌شود که بازشیف نامیده می‌شوند [42]. از آن جهت این ترکیبات بازشیف نامیده می‌شوند که اولین مطالعات بر روی این ترکیبات توسط پروفیسور شیف صورت پذیرفت. واکنش کلی تهیه یک باز شیف در شکل (10-1) نشان داده شده است.



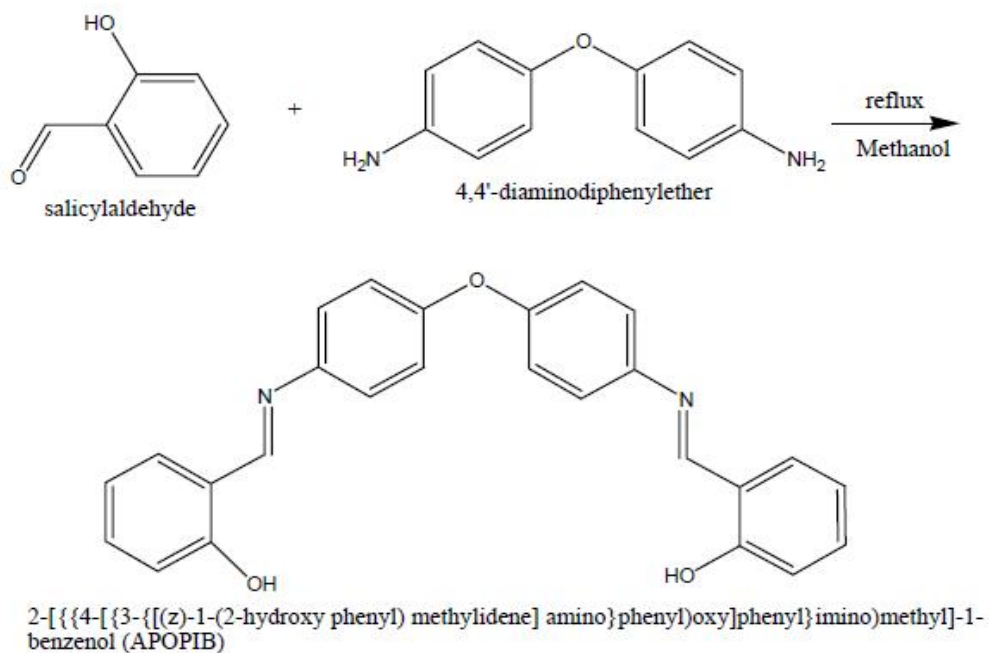
شکل (10-1) واکنش کلی تولید باز شیف

شیف با مطالعه واکنش آنیلین‌ها با آلدهیدها (مثل استالدئید، والرآلدئید، سینامالدئید و بنزآلدئید) در سال 1864 میلادی به وجود ایمین‌ها پی برد و اولین مقاله او در زمینه بازهای شیف با عنوان "سری جدید بازهای آلی" به چاپ رسید [43].

در سال 1866 میلادی تست فوشین را برای آلدهیدها طراحی کرد که هنوز مورد استفاده قرار می‌گیرد [44]. سنتز ایمین‌ها در سال 1866 میلادی مورد بحث و با عنوان بازها در کتاب مرجع ککوله طبقه‌بندی شد [45]. شیف بازها محصولات تراکمی بین آمین‌ها و ترکیبات کربنیلی هستند. گروه آزو متین با فرمول کلی $\text{RHC}=\text{N}-\text{R}$ تحت عناوین دیگری هم چون آنیل‌ها، ایمین‌ها و آزومتین‌ها کاربردهای زیادی دارند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که حضور جفت الکترون تنها در اوربیتال sp^2 در اتم نیتروژن از گروه آزومتین، اهمیت بیولوژی و شیمیایی قابل توجهی دارد. شیف بازها به‌عنوان عامل‌های کی‌لیت کننده ممتازی شناخته شده‌اند [46]. به ویژه زمانی که یک گروه عاملی شبیه $-\text{OH}$ ، $-\text{SH}$ نزدیک گروه آزو متین قرار می‌گیرد و یک حلقه 5 و 6 عضوی با یون فلز تشکیل می‌دهد. ترکیبات باز شیف به شاخه ی بزرگی از سوپرا مولکول‌هایی اشاره دارند که به عنوان مواد شاهد حسگر در ساختار الکترودهای یون

گزين پتانسيومتری سری های لانتانیدی کاربرد دارند. این ترکیبات معمولاً از طریق دو اتم دهنده O , N با یون های فلزی اتصال برقرار می کنند. اثر کششی و الکترونی اطراف هسته فلز از طریق استخلافات دهنده و کشنده روی شیف باز تنظیم می شود. محاسبات تئوری و مطالعه گرما رسانایی برای تشکیل

کمپلکس نشان داد که شیف باز 2-[[4-[[3-[[z-1-(2-hydroxy phenyl) methylidene] amino] phenyl]oxy] phenyl]imino) methyl]-1-benzenol (APOPIB) . شکل (11-1). تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس های دوتایی - دودندانه ای (bis-bidentate) جهت کمپلکس سازی فضاگزینی با یون های فلزی Sm(III) به عنوان غشای لانتانیدی دارند.



شکل (11-1) سنتز لیگاند بیس - دودندانه (APOPIB)

این لیگاندها بطور گزینشی با یون های Sm(III) کمپلکس هایی تشکیل می دهند که به عنوان یک غشای لانتانیدی استفاده می شوند. نحوه اتصال، انرژی پیوند و میزان گزینش پذیری این کمپلکس ها [47] مورد بررسی قرار گرفته است. این بررسی ها اثر ماهیت، اندازه یون فلزی و اثر بار فلز روی واکنش کمپلکس سازی با لیگاند خنثی روی پایه ای از محاسبات انرژی های پیوندی در فاز گازی را نشان می دهد.

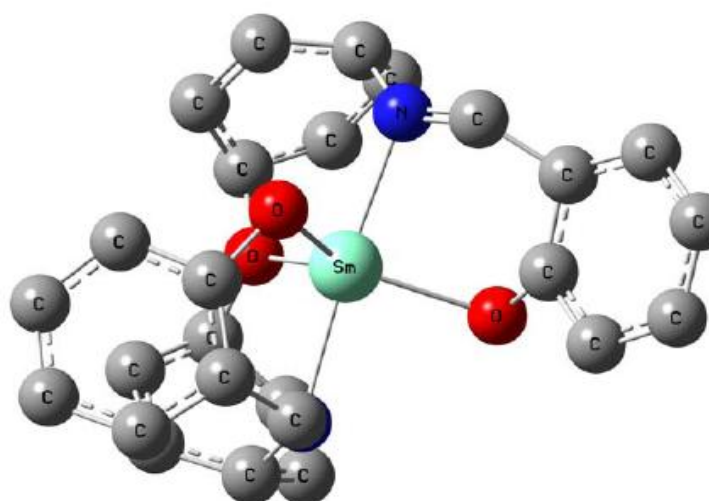
انرژی پیوند برای لیگاند کمپلکس نشده و کمپلکس‌هایی با یون‌های فلزی طبق معادله (1-1) محاسبه شده است.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{complex}} - (\Delta E_{\text{ligand}} - \Delta E_{\text{cation}}) \quad \text{معادله (1-1)}$$

جدول (1-1) داده‌های تئوری مرتبط با پایداری کمپلکس‌های لیگاند با یون‌های فلزی مختلفی را نشان می‌دهد. و شکل (12-1) ساختار بهینه شده کمپلکس را نشان می‌دهد.

جدول (1-1) انرژی پایداری میان یون‌های فلزی و لیگاند (APOPIB) را نشان می‌دهد.

Ion	Interaction Energy (kJ/mol)	Ion	Interaction Energy (kJ/mol)
Sm ³⁺	-546.111	Cu ²⁺	-79.458
Tm ³⁺	-358.065	Co ²⁺	-79.672
Gd ³⁺	-346.742	Pb ²⁺	-74.997
Eu ³⁺	-216.232	Zn ²⁺	-18.140
La ³⁺	-135.658	Ni ²⁺	-84.182



شکل (12-1) ساختار بهینه کمپلکس Sm (APOPIB) را نشان می‌دهد.

