

چکیده

فصل اول: مقدمه

2	1-1- مقدمه ای بر رنگ ها
4	2-1- ترکیبات آزو
4	1-2-1- مواد رنگ زای آزو
4	2-2-1- کاربرد ترکیبات آزو
5	1-2-2-1- کاربرد ترکیبات آزو در ذخیره اطلاعات نوری
8	2-2-2-1- ترکیبات آزو با ویژگی بلور مایع
10	3-2-2-1- ترکیبات آزو به عنوان لیگاند در سنتز کمپلکس های فلزی
13	3-1- پایداری حرارتی ترکیبات آزو
15	4-1- ترکیبات پلی آزا شامل گروه های پلی آزو
17	5-1- تعریف بازشیف
18	6-1- تاریخچه
19	7-1- نامگذاری اختصاری ترکیبات بازشیف
20	8-1- لیگاندهای باز - شیف
21	9-1- بازهای شیف غیر حلقوی
23	10-1- سنتز شیف بازهای درشت مولکول از واکنش ترکیبات دی کربونیل و دی آمین ها
25	11-1- واکنش تراکم حلقوی دی آمین های آلیفاتیک با ترکیبات دی کربونیل
26	12-1- واکنش ترکیبات دی کربونیل با دی آمینو سیکلوهگزان ها و دیگر آمین های آلیفاتیک حلقوی
38	13-1- واکنش های ترکیبات دی کربونیل با دی آمین های آروماتیک
41	14-1- فرآورده های تراکمی غیر حلقوی از ترکیبات دی کربونیل و دی آمین
42	15-1- جمع آوری جزء به جزء شیف بازهای ماکروسیکل

44	1-15-1- تجمع بدون فلز در غیاب کاتالیزور اسیدی
45	2-15-1- تجمع در حضور اسیدهای پروتونی
46	16-1- اثر الگوی آنیونی در تشکیل لیگاند شیف بازهای ماکروسیکل
51	17-1- مقدمه‌ای در مورد BOC
53	1-17-1- طرز تهیه دی‌ترشیو بوتیل دی‌کربنات
53	2-17-1- محافظت آمین با گروه دی‌ترشیو بوتیل دی‌کربنات
53	18-1- استفاده از کاتالیزور سولفامیک اسید

فصل دوم: سنتز لیگاندها

55	1-2- مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش
57	2-2- دستگاه‌های مورد استفاده
57	3-2- روش عمومی تهیه‌ی پیش‌لیگاندهای آزو
62	4-2- تهیه لیگاندهای HL با پایه 2- آمینو تیوفنول
66	5-2- واکنش محافظت اورتو فنیلن دی‌آمین با دی‌ترشیو بوتیل دی‌کربنات
66	2-1-5- واکنش تشکیل باز شیف اورتو فنیلن دی‌آمین محافظت شده با آلدهید پیش‌لیگاند 1-(3-فرمیل-4-هیدروکسی فنیل آزو) 4-کلرو بنزن
67	2-2-5- واکنش محافظت زدایی باز شیف از دی‌ترشیو بوتیل دی‌کربنات

فصل سوم: شناسایی و بررسی طیفی ترکیبات سنتز شده

69	1-3- شناسایی پیش‌لیگاند 1-(3-فرمیل-4-هیدروکسی فنیل آزو) 4-نیترو بنزن
69	3-1-1- بررسی طیف مادون قرمز پیش‌لیگاند 1-(3-فرمیل-4-هیدروکسی فنیل آزو) 4-نیترو بنزن

70	2-3- شناسایی پیش لیگاند 1-(3-فرمیل-4-هیدروکسی فنیل آزو) 4-کلرو بنزن
70	1-2-3- بررسی طیف مادون قرمز پیش لیگاند 1-(3-فرمیل-4-هیدروکسی فنیل آزو) 4-کلرو بنزن
70	3-3- شناسایی پیش لیگاند 1-(3-فرمیل-4-هیدروکسی فنیل آزو) آنیلین
70	1-3-3- بررسی طیف مادون قرمز پیش لیگاند 1-(3-فرمیل-4-هیدروکسی فنیل آزو) آنیلین
71	4-3- شناسایی پیش لیگاند 1-(3-فرمیل-4-هیدروکسی فنیل آزو) 4-متیل بنزن
71	1-4-3- بررسی طیف مادون قرمز پیش لیگاند 1-(3-فرمیل-4-هیدروکسی فنیل آزو) 4-متیل بنزن
71	3-5- شناسایی لیگاند A
72	1-5-3- بررسی طیف مادون قرمز لیگاند A
72	2-5-3- بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند A
72	3-5-3- بررسی طیف $^{13}\text{C NMR}$ لیگاند A
72	6-3- شناسایی لیگاند B
73	1-6-3- بررسی طیف مادون قرمز لیگاند B
73	2-6-3- بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند B
73	3-6-3- بررسی طیف $^{13}\text{C NMR}$ لیگاند B
73	7-3- شناسایی لیگاند C
74	1-7-3- بررسی طیف مادون قرمز لیگاند C
74	2-7-3- بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند C
74	3-7-3- بررسی طیف $^{13}\text{C NMR}$ لیگاند C
74	8-3- شناسایی لیگاند D
75	1-8-3- بررسی طیف مادون قرمز لیگاند D
75	2-8-3- بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند D
75	3-8-3- بررسی طیف $^{13}\text{C NMR}$ لیگاند D
75	9-3- بررسی و شناسایی طیفی لیگاند E
76	10-3- بررسی و شناسایی طیفی ترکیب E1

76	1-10-3- بررسی طیف مادون قرمز پیش لیگاند E1
76	11-3- بررسی طیف مادون قرمز لیگاند باز شیف محافظت شده با BOC(E2)
76	12-3- بررسی و شناسایی طیفی لیگاند باز شیف محافظت زدایی شده از BOC (E)
77	1-12-3- بررسی طیف مادون قرمز لیگاند باز شیف محافظت زدایی شده از BOC
77	2-12-3- بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند باز شیف محافظت زدایی شده از BOC
77	3-12-3- بررسی طیف $^{13}\text{C NMR}$ لیگاند باز شیف محافظت زدایی شده از BOC

فصل اول: مقدمه

- 3 شکل 1-1- ساختار مولکولی تعدادی از رنگدانه‌های با گروه‌های کروموفور مختلف
- 5 شکل 1-2- آزو بنزن به عنوان یک سوئیچ مولکولی
- 6 شکل 1-3- فوتوایزومریزاسیون گونه‌ای از رنگدانه‌های آزو شامل پیوند ایمنی و گروه‌های تیوفن
- 6 شکل 1-4- نمونه‌ای از یک کمپلکس آزو نیکل (II) عنوان سیستم ذخیره اطلاعات نوری
- 7 شکل 1-5- نمونه‌ای از ترکیب آزو -ایمن با قابلیت سوئیچ شدن
- 8 شکل 1-6- نمونه‌ای از یک ترکیب مونو آزو با ویژگی بلور مایع
- 9 شکل 1-7- مشاهده بافت ترکیب ارائه شده در شکل 1-6 با استفاده از یک میکروسکوپ پلاریزان
- 10 شکل 1-8- نمونه‌ای از متالومزورن آزو شامل گروه‌های فنولی
- 11 شکل 1-9- احتمال کوئوردینه شدن گروه عاملی آزو به یون‌های
- 12 شکل 1-10- آزوفلزهای شامل گروه‌های هیدروکسی
- 12 شکل 1-11- کمپلکس آزو فلز n $[Cu(azodicyl)]_n[Zn(azodicyl)]_n$
- 13 شکل 1-12- روش‌های ترموگراویمتری
- 16 شکل 1-13- لیگاند 1-آلکیل -2- (آریل آزو) ایمیدازول (a) $(HaaiMe)$; $R=H$; (b) $(MeaaiMe)$; $R=Me$
- 17 شکل 1-14- ساختار کمپلکس $[Co(MeaaiMe)_4]^{+2}$ (a) و کمپلکس $[Co(MeaaiMe)_2(NCS)]_2$ (b)
- 18 شکل 1-15- واکنش کلی تولید باز شیف
- 20 شکل 1-16- نامگذاری اختصاری ترکیبات باز شیف
- 23 شکل 1-17- مکانیزم تراکم ترکیبات کربونیل با آمین‌ها
- 24 شکل 1-18- تراکم ترکیبات دی کربونیل با دی آمین
- 26 شکل 1-19- برهم کنش 2،6- دی فرمیل فنول‌ها با دی آمین‌های آلیفاتیک
- 27 شکل 1-20- برهم کنش 2،6- دی کربونیل‌ها با دی آمین‌های آلیفاتیک
- 28 شکل 1-21- واکنش دی آمین‌های آلیفاتیک با 2،6- دی فرمیل پیریدین
- 28 شکل 1-22- واکنش ایزوفتالیک دی آلدئید با دی آمین‌های آلیفاتیک

- شکل 1-23- واکنش ترفتالیک دی‌آلدئید با دی‌آمین‌های آلیفاتیک 29
- شکل 1-24- فرآورده‌های حاصل از تراکم ایزوفتالیک دی‌آلدئید با اتیلن‌دی‌آمین براساس داده‌های طیف سنجی جرمی 30
- شکل 1-25- تشکیل ماکروسیکل‌های [3+3] از تراکم دی‌آلدئیدها با ترانس-1، 2- دی‌آمینو سیکلوهگزان 31
- شکل 1-26- ساختار بلور فرآورده مثلثی [3+3] ترکیب 78 33
- شکل 1-27- فرآورده‌های واکنش 2، 6-دی‌فرمیل پیریدین با مخلوط راسمیک-ترانس 1، 2- دی‌آمینو سیکلوهگزان 35
- شکل 1-28- تشکیل ماکروسیکل‌های [3+3] و [2+2] از واکنش 2، 6-دی‌فرمیل-4-آلکیل فنول به ترتیب با ترانس (R, R)-1، 2- دی‌آمینو سیکلوهگزان و ترانس (S, S)-1، 2- دی‌آمینو سیکلوهگزان در حلال دی‌کلرومتان 35
- شکل 1-29- واکنش فتالیک دی‌آلدئید با 1، 2-دی‌آمینو 1، 2-دی‌فنیل اتان 36
- شکل 1-30- تشکیل ماکروسیکل [3+3] و [2+2] از واکنش 2، 6-دی‌فرمیل-4-آلکیل فنول به ترتیب با (R, R)-1، 2-دی‌آمینو-1، 2-دی‌فنیل اتان و (S, S)-1، 2-دی‌آمینو 1، 2-دی‌فنیل اتان 37
- شکل 1-31- فرآورده برهم کنش [1+1] در واکنش ترکیبات دی‌کربونیل با اورتو-فنیلن‌دی‌آمین 38
- شکل 1-32- واکنش دی‌کربونیل‌های پیروول و 2، 6-دی‌فرمیل-4-آلکیل فنول با اورتو-فنیلن‌دی‌آمین در حضور اسید 38
- شکل 1-33- سنتز ماکروسیکل 40 39
- شکل 1-34- تشکیل ماکروسیکل‌های [6+6] از واکنش اورتو-فنیلن‌دی‌آمین با 4، 6-دی‌فرمیل رزورسینول و مشتقات نفت 40
- شکل 1-35- سنتز ماکروسیکل‌های [2+2] 43 40
- شکل 1-36- واکنش 2، 6-دی‌فرمیل فنل با دی‌آمین‌های آلیفاتیک و تیوکربازید 41
- شکل 1-37- تهیه مستقیم فرآورده تراکمی [1+2] از دی‌فرمیل آنیسول‌ها و دی‌فرمیل پیریدین 42
- شکل 1-38- تجمع جزء به جزء شیف بازهای ماکروسیکل 42
- شکل 1-39- تشکیل کمپلکس متقارن در طی تجمع جزء به جزء 43
- شکل 1-40- ماکروسیکل شدن دی‌کربونیل‌های فنلی 44
- شکل 1-41- ماکروسیکل شدن دی‌کربونیل‌های حاوی زنجیر اکساتیلن 44
- شکل 1-42- برهم کنش پلی‌پیروول دی‌آلدئید با 2، 2-دی‌آمینو نفتیل 45
- شکل 1-43- اثر الگوی بورات در تشکیل ماکروسیکل‌های 164 و 165 47
- شکل 1-44- ماکروسیکل شدن [3+3] سالیسیل آلدئیدها با 3-آمینوفنیل بورونیک اسید 47

شماره شکل	صفحه
شکل 1-45- ماکروسیکل شدن [4+4] سالیسیل آلدهید بدون استخلاف با 3-آمینوفنیل بورونیک اسید	48
شکل 1-46- تراکم 167 با دی آلدهیدها در حضور اسید	48
شکل 1-47- ساختار نمک 170 - H_2SO_4	49
شکل 1-48- تشکیل فرآورده ماکروسیکل [2+2]	50
شکل 1-49- ساختار ماکروسیکل 173 - $2H_2O$	50
شکل 1-50- محافظت زدایی آمین از گروه ترشیو بوتوکسی کریونیل	52
شکل 1-51- واکنش آمین با دی ترشیو بوتیل دی کربنات در حضور کاتالیزور سولفامیک اسید	53
فصل دوم	
شکل 2-1- روش عمومی تهیه ی پیش لیگاند	59
شکل 2-2- روش تهیه لیگاندهای HL	63
شکل 2-3- واکنش محافظت اورتو فنیلن دی آمین با دی ترشیو بوتیل دی کربنات	66
شکل 2-4- واکنش تشکیل باز شیف اورتو فنیلن دی آمین محافظت شده با پیش لیگاند A_2	66
شکل 2-5- واکنش محافظت زدایی باز شیف از دی ترشیو بوتیل دی کربنات	67

فصل اول:

26	جدول 1-1- دی آمین های شرکت کننده در برهم کنش با 2،6- دی فرمیل فنول ها
27	جدول 2-1- دی آمین های شرکت کننده در برهم کنش با 2،6- دی کربونیل ها
28	جدول 3-1- دی آمین های واکنش دهنده با 2،6- دی فرمیل پیریدین
29	جدول 4-1- دی آمین های واکنش دهنده با ایزوفتالیک دی آلدئید
29	جدول 5-1- دی آمین های واکنش دهنده با ترفتالیک دی آلدئید
32	جدول 6-1- دی آلدئیدهای واکنش دهنده با ترانس-1،2- دی آمینو سیکلوهگزان
36	جدول 7-1- دی آلدئیدهای شرکت کننده در واکنش با 1،2- دی آمینو 1،2- دی فنیل اتان
39	جدول 8-1- دی کربونیل های برهم کنش کننده با ارتو- فنیلن دی آمین در حضور اسید
45	جدول 9-1- دی آمین های شرکت کننده در ماکروسیکل شدن دی کربونیل های حاوی زنجیر اکسالتیلن
46	جدول 10-1- ترکیبات دی کربونیل برهم کنش کننده با 2،2- دی آمینو نفتیل
49	جدول 11-1- دی آلدئیدهای واکنش دهنده با 167

فصل دوم:

55	جدول 1-2- مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش
56	جدول 2-2- حلال های مورد استفاده در این پژوهش
61	جدول 3-2- نتایج طیف IR(KBr) پیش لیگاندهای آزو ($A_n(n=1-4)$) بر حسب cm^{-1}
65	جدول 4-2- نتایج طیف IR(KBr) لیگاندهای آزو ($A_n(n=1-4)$) بر حسب cm^{-1}

فصل چهارم:

79	طیف -1- طیف FT-IR پیش لیگاند A ₁
80	طیف -2- طیف FT-IR پیش لیگاند A ₂
81	طیف -3- طیف FT-IR پیش لیگاند A ₃
82	طیف -4- طیف FT-IR پیش لیگاند A ₄
83	طیف -5- طیف FT-IR لیگاند A
84	طیف -6- طیف ¹ H NMR لیگاند A
85	طیف -7- طیف ¹ H NMR لیگاند A
86	طیف -8- طیف ¹³ C NMR لیگاند A
87	طیف -9- طیف FT-IR لیگاند B
88	طیف -10- طیف ¹ H NMR لیگاند B
89	طیف -11- طیف ¹ H NMR لیگاند B
90	طیف -12- طیف ¹³ C NMR لیگاند B
91	طیف -13- طیف FT-IR لیگاند C
92	طیف -14- طیف ¹ H NMR لیگاند C
93	طیف -15- طیف ¹ H NMR لیگاند C
94	طیف -16- طیف ¹³ C NMR لیگاند C
95	طیف -17- طیف FT-IR لیگاند D
96	طیف -18- طیف ¹ H NMR لیگاند D
97	طیف -19- طیف ¹ H NMR لیگاند D
98	طیف -20- طیف ¹³ C NMR لیگاند D
99	طیف -21- طیف FT-IR مولکول E ₂

100	طیف -22- طیف FT-IR مولکول E ₁
101	طیف -23- طیف FT-IR مولکول E
102	طیف -24- طیف ¹ HNMR مولکول E
103	طیف -25- طیف ¹ HNMR مولکول E
104	طیف -26- طیف ¹ HNMR تبادل یونی مولکول E
105	طیف -27- طیف ¹³ CNMR مولکول E

1-1- مقدمه ای بر رنگ ها

به طور کلی مواد رنگی به دو دسته رنگدانه‌ها و رنگ‌ها طبقه بندی می شوند. رنگدانه‌ها ترکیباتی نامحلول در آب هستند که با ایجاد تغییراتی در ساختمان شیمیایی در آب قابل حل می گردند. در این صورت ممکن است بتوان آنها را به عنوان رنگ در رنگرزی به کار برد [1].

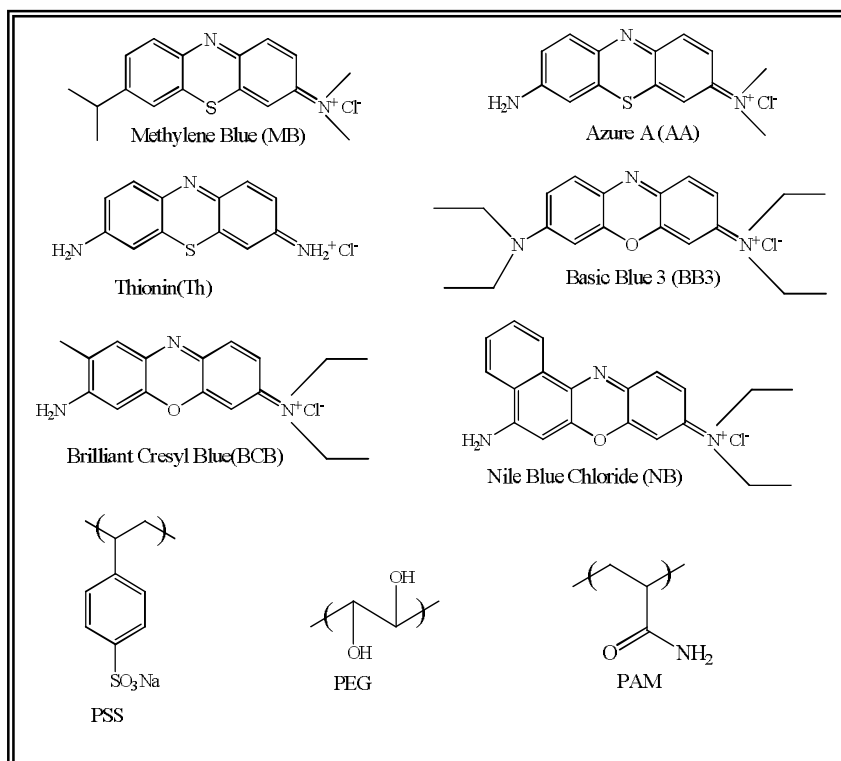
بخشی از مولکول که مسئول تولید رنگ در رنگدانه است، کروموفور (رنگ‌ساز) نامیده می شود. اختلاف سطوح انرژی در اوربیتال مولکولی گروه کروموفور در ناحیه طیف مرئی قرار می گیرد. کروموفورها معمولاً از یکی از دو حالت زیر ناشی می شوند. 1- سیستم های شامل اوربیتال π نامستقر که سطوح انتقال الکترون‌ها در طول اوربیتال‌های p گسترش یافته اند و اغلب در سیستم‌های آروماتیک دیده می شوند (مانند رتینال) 2- کروموفورهای کمپلکس فلزی که شامل سطوح انرژی گوناگون حاصل از شکافتگی اوربیتال‌های d می باشند. (مانند کلروفیل) [2].

رنگ‌ها را بر اساس کروموفورهای موجود در ساختمانشان به دسته های گوناگون به عنوان نمونه رنگ های آنتراکینون، رنگ‌های آزو، ایندامین ها، تری آزول‌ها، فلوران‌ها رنگ‌های رودامین و ... [3].

رنگ‌های سنتزی به دلیل پایداری و خواص پوشانندگی مناسب تر به سرعت جانشین رنگ‌های طبیعی شدند. اولین رنگ آلی سنتزی توسط هنری پرکین در سال 1856 تهیه شد [2].

تعدادی از رنگدانه‌های کاتیونیک 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 - نظم درون مولکولی بی نظیری (self-assembly) از خود نشان می‌دهد [4].

2-1- ترکیبات آزو

1-2-1- مواد رنگ زای آزو

رنگ‌های آزو ترکیباتی غیر سمی هستند که در بردارنده حداقل یک گروه عاملی $R-N=N-R'$ باشد. R' و R گروه‌های آلکیل یا آریل هستند. سیستم اوربیتال های π پارچه نا مستقر در ترکیبات آریل آزو موجب ظهور رنگ‌های روشن از زرد تا قرمز می شود، بنا براین با توجه به غیر سمی بودن این ترکیبات از آن‌ها در رنگ آمیزی بافت‌ها، پلاستیک‌ها و مواد مختلف، مطالعات زیست شناسی، پزشکی و در تهیه مواد آلی پیشرفته استفاده می شود [5-8].

ترکیبات آزو آروماتیک از واکنش جفت شدن تحت واکنش استخلافی الکترون دوست انجام می گیرد [9]. 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 واکنش‌های پلیمریزاسیون به کار می‌روند [10].

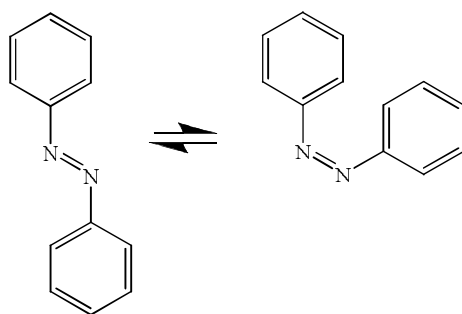
2-2-1- کاربرد ترکیبات آزو

ترکیبات آزو به چند دسته مونو آزو، دی آزو و پلی آزو تقسیم می شوند. همچنین این رنگ‌ها گاهی به صورت کمپلکس های فلزی تهیه می شوند که به آنها رنگدانه‌های آزو فلز می‌گویند [11 و 12]. از این ترکیبات علاوه بر تهیه پودرهای پوشش دهنده سطوح و رنگ آمیزی ظروف پلاستیک، در ساخت گیرنده‌های نوری برای تهیه انواع هولوگرام و پیل‌های خورشیدی و تولید جوهرهای چاپ و ... استفاده می‌شود. همچنین برخی از مواد رنگ زای آزو مانند انواع مشتقات آزو استانیلید فعالیت ضد باکتریایی دارند [13-22].

1-2-2-1- کاربرد ترکیبات آزو در ذخیره اطلاعات نوری

ترکیبات آزو یکی از مهمترین ترکیبات با قابلیت ذخیره اطلاعات نوری و سوئیچ‌های نوری هستند [23-26].

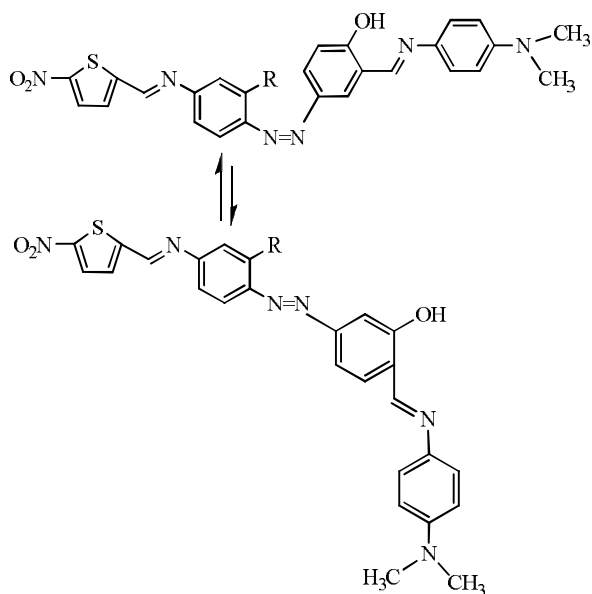
به طور کلی رنگ‌های سیانین، فتالو سیانین و رنگدانه‌های آزو فلز به عنوان یک لایه ثابت در شناساگرهای DVD استفاده می شود. اما در این میان ترکیبات آزو و آزو کمپلکس‌های آزو فلز در مقایسه با سیانین دارای پایداری‌ها و فتالوسیانین‌ها حرارتی بالاتری می باشند [29 و 30]. به عنوان نمونه فوتوکرومیک ایزومریزاسیون سیس - ترانس کروموفورهای آزو بنزن، تحت تاثیر تابش، به طور گسترده در سوئیچ‌های مولکولی به کار می رود (شکل 1-2) [27 و 28].



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

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

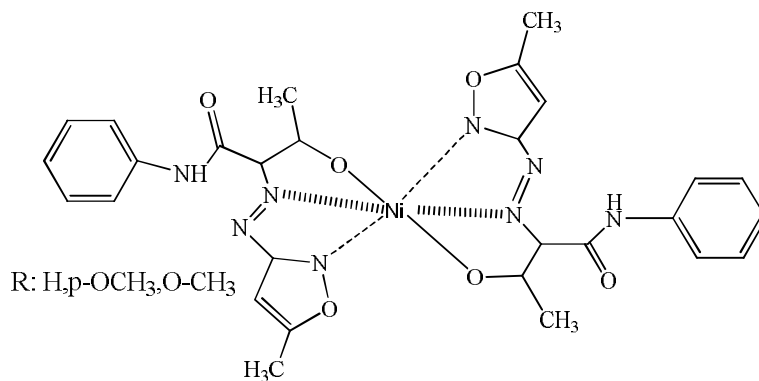
نشان داده شده است [28].



شکل 1-3- فوتوایزومریزاسیون گونه‌ای از رنگدانه‌های آزو شامل پیوند ایمنی و گروه‌های تیوفن

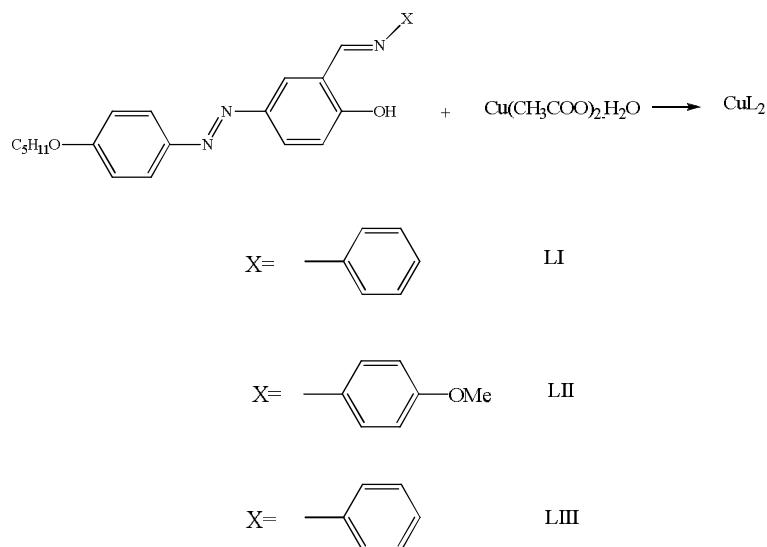
کمپلکس نیکل یک لیگاند مونو آزو که می‌تواند به عنوان نمونه‌ای از سیستم ذخیره نوری مورد

استفاده قرار گیرد در شکل 1-4 نشان داده شده است [29]



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

همچنین ترکیبات دی آزو حاوی پیوند ایمنی نیز به منظور بررسی خواص نوری آنها تهیه شده است [31]. با بررسی طیف جذبی کمپلکس‌هایی شامل پیوند های ایمنی با دو واحد آزو مشخص شد که افزایش در تعداد گروه‌های رنگ زای 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 ویژه در محلول‌های متفاوت در تولید حسگرهای شیمیایی به کار می‌روند [28]. از جمله بازهای شیف شامل گروه‌های آزو، LI، LII، LIII در شکل 1-5 می‌باشد که کمپلکس مس آنها تهیه و خواص نوری آنها مورد مطالعه قرار گرفت [30].



شکل 1-5- نمونه‌ای از ترکیب آزو-ایمن با قابلیت سوئیچ شدن

گروه آزو موجود در این ترکیبات ضمن افزایش طول سیستم π و قابلیت ایزومر شدن نوری، توانایی سوئیچ شدن، همچنین فعالیت نوری (NLO) در این ترکیب می‌تواند موضوع تحقیقات مهم در آینده به شمار آید [32].

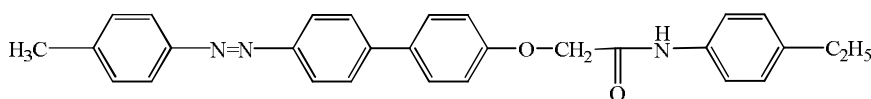
1-2-2-2-2- ترکیبات آزو با ویژگی بلور مایع

بلور مایع خواص چهارم ماده می باشد. خواص نوری بلورهای مایع شبیه جامدات و خواص سیالیت و ویسکوزیته آن‌ها شبیه مایعات است. مشخصه حالت بلور مایع عبارت است از تمایل مولکول‌ها (مزوژن‌ها) به مرتب شدن در امتداد یک محور مشترک. عامل مرتب شدن مولکول در فاز بلور مایع، نیروهای بین مولکولی می باشد [33]. سیستم بلور مایع پلیمری شامل گروه‌های آزو و کمپلکس‌های شامل قطعات آزوی کوئوردینه نشده، به دلیل تغییر شکل برگشت پذیر این مولکول‌ها به دو ایزومر سیس و ترانس تحت یک فرایند تابش نور یا گرما بسیار مناسب می باشند [34].

اولین ترکیب آزو با ویژگی بلور مایع، پارا آزوکسی آنیزول، توسط گترمن (Gatterman) و ریتسچک (Ritschke) تهیه شد [33]. همچنین تعداد زیادی کمپلکس‌های فلزی شامل لیگاندها، بر پایه سالیسیل آلدیمین با ویژگی بلور مایع تهیه شده است [35-37].

کمپلکس‌های فلزی لیگاندهای آلی که خاصیت بلور مایع از خود نشان می دهند (متالومزوژن‌ها) اخیراً مورد توجه واقع شده‌اند [38-42].

انواع بلور مایع عبارت است از 1-لیوتروپیک که در اثر انحلال ترکیب در یک حلال در غلظت و دمای مشخص به دست می آید. 2- بلور مایع ترموتروپیک، که دما در انتقالات فازی آنها موثر می باشد. این تعادل‌های دمایی حالت‌های مزومرفیک یا مزوفاز نامیده می شوند و به سه شکل پایدار فاز اسمتیک، نماتیک و کلستریک وجود دارند. فاز اسمتیک ویسکوزیته بالاتر و پایداری بیشتری دارد. اگر مزوفاز ترموتروپیک در هر دو فرایند گرم کردن و سرد کردن انجام شود، این نوع ترکیبات را اناثیوتروپیک گویند. نمونه‌ای از این ترکیبات آزو با ویژگی بلور مایع در شکل (1-6) نشان داده شده است [47].



شکل 1-6- نمونه‌ای از یک ترکیب مونو آزو با ویژگی بلور مایع

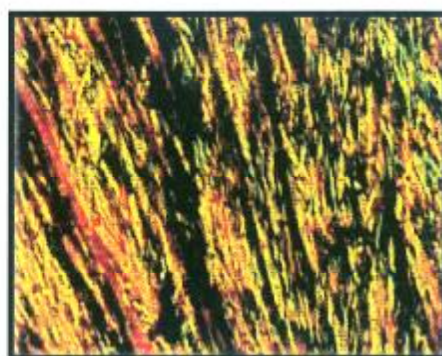
مطالعات نوری با استفاده از یک میکروسکوپ پلاریزان، مجهز به سل گرم شونده انجام می شود. هر مزوفاز دارای بافت منحصر به فردی است. مشاهده بافت، بر اثر گرم کردن و سرد کردن انجام می گیرد (شکل 1-7)[43].



(الف)



(ج)



(ب)

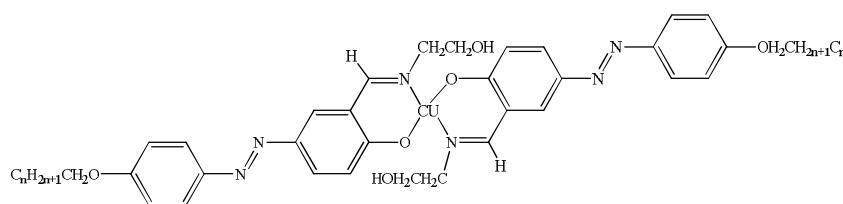
شکل 1-7- مشاهده بافت ترکیب ارائه شده در شکل 1-6 با استفاده از یک میکروسکوپ پلاریزان

الف) بافت موزاییکی اسمتیک در اثر حرارت دادن از حالت جامد در دمای 136°C دمای شفافیت C 146° می باشد.

ب) حالت بلور جامد در دمای $129/5^{\circ}\text{C}$

ج) رشد فاز اسمتیک در دمای 138°C

اخيراً تعدادی از کمپلکس‌های مزوژنیک متشکل از لیگاند باز شیف شامل قطعات آزو و گروه‌های آلکیل شناسایی شده است. این کمپلکس‌ها رفتار کریستال مایع، به صورت نماتیک (از نظر ترمودینامیکی ناپایدار) از خود نشان می‌دهند. در مقابل، متالومزون‌هایی شامل گروه‌های OH جانبی علاوه بر گروه‌های آزو آلکیل، توسط دکتر رضوانی و همکارانش تهیه شد که با اتصال گروه‌های OH فنولی به فلز مرکزی، ویژگی مزوموئیسم در آنها افزایش یافت (شکل 1-8) [34].



n9.11.13

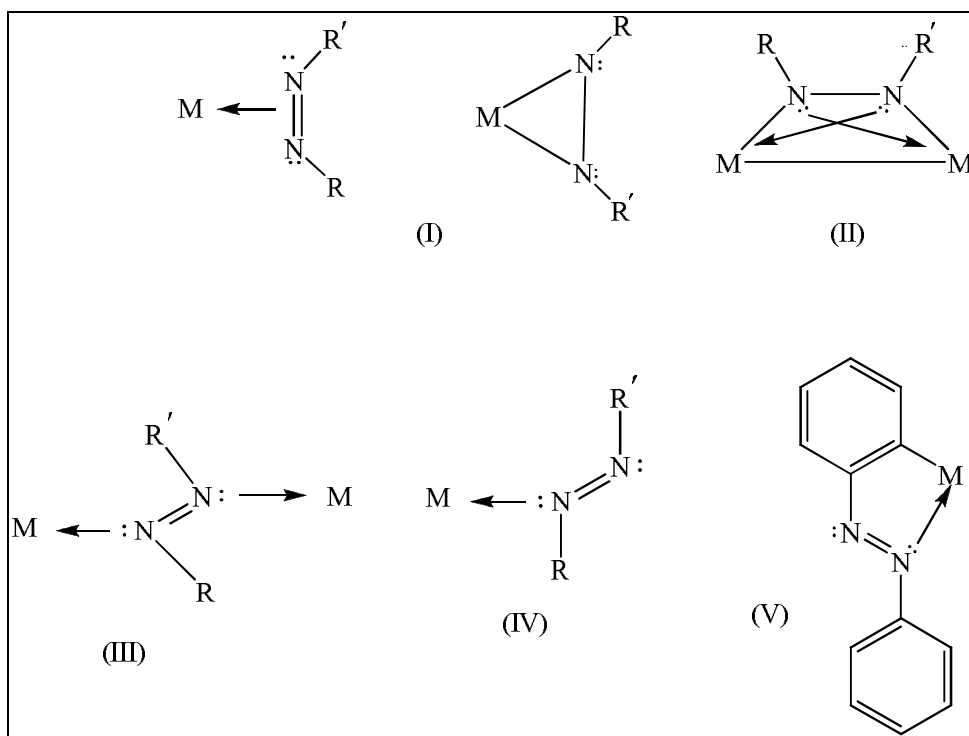
شکل 1-8- نمونه‌ای از متالومزون آزو شامل گروه‌های فنولی

کاربرد بلورهای مایع عبارتند از: نمایشگرهای LCD، مواد سطحی غشاهای، در سیستم‌های رهایش دارو، رنگدانه‌ها، مواد پیشرفته، هدایت گرهای نوری و...

1-2-2-3- ترکیبات آزو به عنوان لیگاند در سنتز کمپلکس‌های فلزی

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 1-9) [44]. 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 (1-10) ارائه شده است [45]. امروزه این نوع‌ها بسیار مورد توجه قرار دارند زیرا افزون بر این که دارای مقاومت شیمیایی و حرارتی بالا هستند دارای رنگ‌های متنوعی بود و خواص

منحصر به فردی نیز دارند، به عنوان مثال رنگ‌های مونو آزو فلز دارای شدت رنگ بالا بوده و در برابر نور بسیار مقاومند [46 و 47].



شکل 1-9- احتمال کوئوردینه شدن گروه عاملی آزو به یون‌های فلز