

جمهوری اسلامی ایران  
وزارت علوم تحقیقات و فناوری



گروه شیمی دانشگاه اراک

### پایان نامه:

کارشناسی ارشد رشته شیمی (گرایش آلی)

### عنوان:

سنتز و شناسایی لیگاندهای بازشیف و کمپلکس‌های مربوطه با فلزات واسطه

### استاد راهنما:

دکتر اکبر مبینی خالدي

### استاد مشاور:

دکتر مژگان زنده‌دل

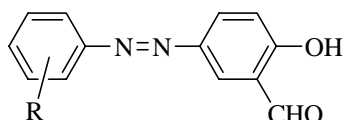
### پژوهشگر:

پروین صفری

شهریور ۸۹

سنتز و شناسایی لیگاندهای بازشیف و کمپلکس‌های مربوطه با فلزات واسطه:

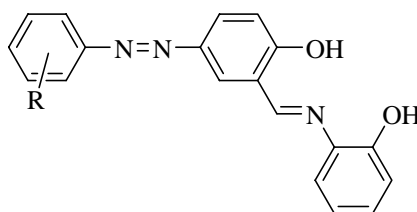
در این پژوهش، ترکیبات آزو (A<sub>1</sub>-A<sub>5</sub>) از طریق واکنش تراکمی مشتقات مختلف نیترو-آنیلین با سالیسیل‌آلدهید سنتز شدند.



R=2-NO<sub>2</sub>; 3-NO<sub>2</sub>; 4-NO<sub>2</sub>; 4-Cl, 2-NO<sub>2</sub>; 4-Cl, 3-NO<sub>2</sub>

در بخش دوم، از واکنش این ترکیبات آزو با ۲-آمینوفنول در حضور کاتالیزور نیترات مس

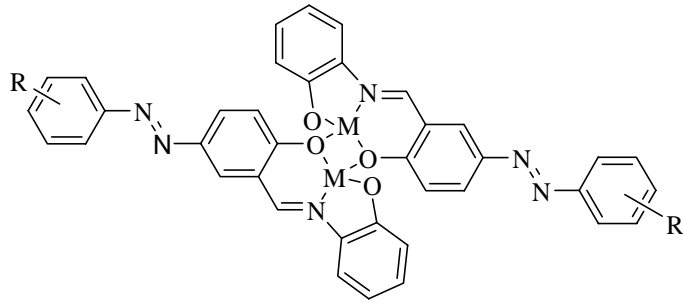
(II)، در دمای اتاق لیگاندهای بازشیف (B<sub>1</sub>-B<sub>5</sub>) تهیه گردیدند.



R=2-NO<sub>2</sub>; 3-NO<sub>2</sub>; 4-NO<sub>2</sub>; 4-Cl, 2-NO<sub>2</sub>; 4-Cl, 3-NO<sub>2</sub>

در مرحله آخر، این لیگاندها با نمک‌های فلزی عناصر واسطه (Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) وارد واکنش شدند و کمپلکس‌های مربوطه را تولید کردند. ساختار این کمپلکس‌ها با روش‌های تجزیه عنصری و طیف‌سنجی (IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H NMR) مورد شناسایی قرار گرفت.

فعالیت ضد باکتریایی کمپلکس‌های تهیه شده در مقابل باکتری‌های اشریشیا کولی و استافیلوکوکوس اورئوس اندازه‌گیری شد.



R=2-NO<sub>2</sub>; 3-NO<sub>2</sub>; 4-NO<sub>2</sub>; 4-Cl, 2-NO<sub>2</sub>; 4-Cl, 3-NO<sub>2</sub>

M= Cu; Zn; Ni

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول: مقدمه</b>
۱-۱-۱-۱	ترکیبات آزو و خواص رنگی این ترکیبات
۱-۱-۱-۱	تهیه رنگینه‌های آزو
۱-۱-۱-۱-۱	آمین‌ها
۱-۱-۱-۱-۲	فنول‌ها
۱-۱-۱-۱-۳	پیرول‌ها
۱-۱-۱-۱-۴	حلقه‌های آروماتیک با فعالیت کمتر
۱-۱-۲-۱	اهمیت سنتزی ترکیبات آزو
۱-۱-۳-۱	مفهوم فیزیکی رنگ
۱-۱-۴-۱	فتوشیمی رنگ‌ها
۱-۱-۵-۱	تقسیم‌بندی مواد رنگی
۱-۱-۵-۱-۱	رنگدانه‌ها ( پیگمنت‌ها)
۱-۱-۵-۱-۲	رنگینه‌ها
۱-۱-۶-۱	مواد رنگزای آزو
۱-۱-۷-۱	رنگ و اثرات حلال (پدیده سولواتوکرومیسم)
۱-۲-۱	بازشیف
۱-۲-۱-۱	تشکیل بازشیف‌ها

- 
- 
- ۱-۲-۲- اهمیت سنتز بازشیفها..... ۱۷
- ۱-۲-۳- کاربرد و واکنش‌های بازشیفها در سنتز ترکیبات آلی..... ۱۷
- ۱-۲-۴- اهمیت بیولوژیکی بازشیفها..... ۲۱
- ۱-۳-۱- انواع بازشیفها:..... ۲۲
- ۱-۳-۱- بازشیف‌های دو دندانه..... ۲۲
- ۱-۳-۲- بازشیف‌های سه دندانه..... ۲۲
- ۱-۳-۳- بازشیف‌های چهار دندانه..... ۲۲
- ۱-۳-۴- بازشیف‌های پنج و شش دندانه و ماکروسیکل‌ها..... ۲۳
- ۱-۴-۱- کمپلکس‌های بازشیف، سنتز و کاربرد آن‌ها..... ۲۳
- ۱-۴-۱- کمپلکس‌های بازشیف، به عنوان حامل اکسیژن در کاتالیست‌های اکسید کننده... ۲۴
- ۱-۴-۲- کاتالیست اپوکسیداسیون الفین‌ها..... ۲۵
- ۱-۴-۳- کاتالیست فرایندهای اکسایش..... ۲۶
- ۱-۵-۱- کاتالیزور..... ۲۶
- ۱-۵-۱- تعریف کاتالیزور..... ۲۶
- ۱-۵-۲- دسته‌بندی کاتالیزورها..... ۲۶
- ۱-۵-۳- مزیت‌های کاتالیزورهای ناهمگن نسبت به کاتالیزور همگن..... ۲۷
- ۱-۵-۴- کاربرد نیترات فلزات واسطه به عنوان کاتالیزور در سنتز ترکیبات آلی..... ۲۷
- ۱-۶- اهداف تحقیق..... ۲۸

## فصل دوم: بخش تجربی

۳۰	مواد مصرفی و تجهیزات
۳۱	۱-۲- ترکیبات آزو
۳۱	۱-۱-۲- تهیه ترکیبات آزو
۳۱	روش عمومی تهیه ترکیبات آزو (A <sub>1</sub> -A <sub>5</sub> )
۳۵	۲-۲- تهیه لیگاندهای بازشیف
۳۸	۳-۲- تهیه کمپلکس‌های بازشیف
۳۹	۴-۲- روش عمومی اندازه‌گیری جذب اتمی
۳۹	۱-۴-۲- روش عمومی تهیه محلول‌های مجهول و استاندارد
۳۹	۲-۴-۲- اندازه‌گیری جذب اتمی
۴۰	۳-۴-۲- محاسبه درصد تئوری و تجربی فلز
۴۴	۵-۲- تغییر در جذب طیف UV-Vis کمپلکس‌های تهیه شده نسبت به لیگاند
۴۶	۶-۲- روش اندازه‌گیری خواص بیولوژیکی و مطالعه آنتی باکتریال ترکیبات تهیه شده

## فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۴۸	۱-۳- ترکیبات آزو و لیگاندهای بازشیف
۴۸	۱-۱-۳- تفسیر طیف‌های FT-IR و <sup>1</sup> H NMR ترکیبات آزو (A <sub>1</sub> -A <sub>5</sub> )
۴۸	تفسیر طیف‌های FT-IR و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ترکیب (A <sub>1</sub> )
۵۰	تفسیر طیف‌های FT-IR و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ترکیب (A <sub>2</sub> )
۵۱	تفسیر طیف‌های FT-IR و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ترکیب (A <sub>3</sub> )

۵۲.....	تفسیر طیف‌های FT-IR و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ترکیب (A <sub>4</sub> )
۵۳.....	تفسیر طیف‌های FT-IR و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ترکیب (A <sub>5</sub> )
۵۵.....	۲-۱-۳-تفسیر طیف‌های <sup>1</sup> H NMR و IR لیگاندهای بازشیف (B <sub>1</sub> -B <sub>5</sub> )
۵۵.....	تفسیر طیف‌های FT-IR و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون لیگاند (B <sub>1</sub> )
۵۶.....	تفسیر طیف‌های FT-IR و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون لیگاند (B <sub>2</sub> )
۵۷.....	تفسیر طیف‌های FT-IR و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون لیگاند (B <sub>3</sub> )
۵۸.....	تفسیر طیف‌های FT-IR و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون لیگاند (B <sub>4</sub> )
۶۰.....	تفسیر طیف‌های FT-IR و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون لیگاند (B <sub>5</sub> )
۶۱.....	۲-۳-کمپلکس‌های فلزی لیگاندهای بازشیف
۶۲.....	۱-۲-۳-تفسیر طیف‌های FT-IR کمپلکس‌های مس
۶۳.....	طیف FT-IR کمپلکس K <sub>Cu</sub> -B <sub>1</sub>
۶۳.....	طیف FT-IR کمپلکس K <sub>Cu</sub> -B <sub>2</sub>
۶۴.....	طیف FT-IR کمپلکس K <sub>Cu</sub> -B <sub>3</sub>
۶۴.....	طیف FT-IR کمپلکس K <sub>Cu</sub> -B <sub>4</sub>
۶۵.....	طیف FT-IR کمپلکس K <sub>Cu</sub> -B <sub>5</sub>
۶۵.....	۲-۲-۳-تفسیر طیف‌های FT-IR و <sup>1</sup> H NMR کمپلکس‌های روی
۶۵.....	طیف FT-IR کمپلکس K <sub>Zn</sub> -B <sub>1</sub>
۶۶.....	طیف FT-IR کمپلکس K <sub>Zn</sub> -B <sub>2</sub>
۶۶.....	طیف FT-IR کمپلکس K <sub>Zn</sub> -B <sub>3</sub>
۶۷.....	طیف FT-IR کمپلکس K <sub>Zn</sub> -B <sub>4</sub>
۶۷.....	طیف FT-IR کمپلکس K <sub>Zn</sub> -B <sub>5</sub>

۶۸.....	تفسیر طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته پروتون کمپلکس‌های روی
۶۸.....	طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $\text{K}_{\text{Zn}}\text{-B}_1$
۶۸.....	طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $\text{K}_{\text{Zn}}\text{-B}_3$
۶۸.....	طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $\text{K}_{\text{Zn}}\text{-B}_4$
۶۹.....	طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $\text{K}_{\text{Zn}}\text{-B}_5$
۶۹.....	۳-۲-۳- تفسیر طیف‌های FT-IR کمپلکس‌های نیکل
۶۹.....	طیف FT-IR کمپلکس $\text{K}_{\text{Ni}}\text{-B}_1$
۶۹.....	طیف FT-IR کمپلکس $\text{K}_{\text{Ni}}\text{-B}_3$
۷۰.....	طیف FT-IR کمپلکس $\text{K}_{\text{Ni}}\text{-B}_4$
۷۰.....	طیف FT-IR کمپلکس $\text{K}_{\text{Ni}}\text{-B}_5$
۷۱.....	۳-۳- تفسیر طیف‌های الکترونی
۷۱.....	۳-۳-۱- طیف‌های جذبی UV-Vis لیگاندهای $\text{B}_1\text{-B}_5$
۷۳.....	۳-۳-۲- طیف‌های جذبی UV-Vis کمپلکس‌های مس
۷۴.....	۳-۳-۳- طیف‌های جذبی UV-Vis کمپلکس‌های روی
۷۵.....	۳-۳-۴- طیف‌های جذبی UV-Vis کمپلکس‌های نیکل
۷۶.....	۳-۴- تجزیه عنصری
۷۷.....	۳-۵- نتایج فعالیت بیولوژیکی کمپلکس‌ها و لیگاندها
۷۸.....	۳-۵- نتیجه‌گیری

### فصل چهارم: طیف‌ها

۸۰.....	شکل ۴-۱: طیف FT-IR ترکیب $\text{A}_1$
---------	---------------------------------------



۸۱.....	شکل ۲-۴ : طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $A_1$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۸۲.....	شکل ۳-۴ : طیف FT-IR ترکیب $A_2$
۸۳.....	شکل ۴-۴ : طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $A_2$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۸۴.....	شکل ۵-۴ : طیف FT-IR ترکیب $A_3$
۸۵.....	شکل ۶-۴ : طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $A_3$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۸۶.....	شکل ۷-۴ : طیف FT-IR ترکیب $A_4$
۸۷.....	شکل ۸-۴ : طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $A_4$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۸۸.....	شکل ۹-۴ : طیف FT-IR ترکیب $A_5$
۸۹.....	شکل ۱۰-۴ : طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $A_5$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۹۰.....	شکل ۱۱-۴ : طیف FT-IR لیگاند $B_1$
۹۱.....	شکل ۱۲-۴ : طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند $B_1$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۹۲.....	شکل ۱۳-۴ : طیف FT-IR لیگاند $B_2$
۹۳.....	شکل ۱۴-۴ : طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند $B_2$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۹۴.....	شکل ۱۵-۴ : طیف FT-IR لیگاند $B_3$
۹۵.....	شکل ۱۶-۴ : طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند $B_3$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۹۶.....	شکل ۱۷-۴ : طیف FT-IR لیگاند $B_4$
۹۷.....	شکل ۱۸-۴ : طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند $B_4$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۹۸.....	شکل ۱۹-۴ : طیف FT-IR لیگاند $B_5$
۹۹.....	شکل ۲۰-۴ : طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند $B_5$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۱۰۰.....	شکل ۲۱-۴ : طیف FT-IR کمپلکس $\text{K}_{\text{Cu}}\text{-}B_1$
۱۰۱.....	شکل ۲۲-۴ : طیف FT-IR کمپلکس $\text{K}_{\text{Cu}}\text{-}B_2$

- شکل ۴-۲۳: طیف FT-IR کمپلکس  $K_{Cu}-B_3$  ..... ۱۰۲
- شکل ۴-۲۴: طیف FT-IR کمپلکس  $K_{Cu}-B_4$  ..... ۱۰۳
- شکل ۴-۲۵: طیف FT-IR کمپلکس  $K_{Cu}-B_5$  ..... ۱۰۴
- شکل ۴-۲۶: طیف FT-IR کمپلکس  $K_{Zn}-B_1$  ..... ۱۰۵
- شکل ۴-۲۷: طیف  $^1H$  NMR کمپلکس  $K_{Zn}-B_1$  در حلال  $DMSO-d_6$  ..... ۱۰۶
- شکل ۴-۲۸: طیف FT-IR کمپلکس  $K_{Zn}-B_2$  ..... ۱۰۷
- شکل ۴-۲۹: طیف FT-IR کمپلکس  $K_{Zn}-B_3$  ..... ۱۰۸
- شکل ۴-۳۰: طیف  $^1H$  NMR کمپلکس  $K_{Zn}-B_3$  در حلال  $DMSO-d_6$  ..... ۱۰۹
- شکل ۴-۳۱: طیف FT-IR کمپلکس  $K_{Zn}-B_4$  ..... ۱۱۰
- شکل ۴-۳۲: طیف  $^1H$  NMR کمپلکس  $K_{Zn}-B_4$  در حلال  $DMSO-d_6$  ..... ۱۱۱
- شکل ۴-۳۳: طیف FT-IR کمپلکس  $K_{Zn}-B_5$  ..... ۱۱۲
- شکل ۴-۳۴: طیف  $^1H$  NMR کمپلکس  $K_{Zn}-B_5$  در حلال  $DMSO-d_6$  ..... ۱۱۳
- شکل ۴-۳۵: طیف FT-IR کمپلکس  $K_{Ni}-B_1$  ..... ۱۱۴
- شکل ۴-۳۶: طیف FT-IR کمپلکس  $K_{Ni}-B_3$  ..... ۱۱۵
- شکل ۴-۳۷: طیف FT-IR کمپلکس  $K_{Ni}-B_4$  ..... ۱۱۶
- شکل ۴-۳۸: طیف FT-IR کمپلکس  $K_{Ni}-B_5$  ..... ۱۱۷
- شکل ۴-۳۹: طیف UV-Vis لیگاند  $B_1$  ..... ۱۱۸
- شکل ۴-۴۰: طیف UV-Vis لیگاند  $B_2$  ..... ۱۱۹
- شکل ۴-۴۱: طیف UV-Vis لیگاند  $B_3$  ..... ۱۲۰
- شکل ۴-۴۲: طیف UV-Vis لیگاند  $B_4$  ..... ۱۲۱
- شکل ۴-۴۳: طیف UV-Vis لیگاند  $B_5$  ..... ۱۲۲

۱۲۳	.....	$K_{Cu-B_1}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۴۴: طیف
۱۲۴	.....	$K_{Cu-B_2}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۴۵: طیف
۱۲۵	.....	$K_{Cu-B_3}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۴۶: طیف
۱۲۶	.....	$K_{Cu-B_4}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۴۷: طیف
۱۲۷	.....	$K_{Cu-B_5}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۴۸: طیف
۱۲۸	.....	$K_{Zn-B_1}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۴۹: طیف
۱۲۹	.....	$K_{Zn-B_2}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۵۰: طیف
۱۳۰	.....	$K_{Zn-B_3}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۵۱: طیف
۱۳۱	.....	$K_{Zn-B_4}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۵۲: طیف
۱۳۲	.....	$K_{Zn-B_5}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۵۳: طیف
۱۳۳	.....	$K_{Ni-B_1}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۵۴: طیف
۱۳۴	.....	$K_{Ni-B_3}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۵۵: طیف
۱۳۵	.....	$K_{Ni-B_4}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۵۶: طیف
۱۳۶	.....	$K_{Ni-B_5}$ کمپلکس UV-Vis	شکل ۴-۵۷: طیف
۱۳۸	.....	منابع و مأخذ	

فهرست جدول‌ها

۷	.....	جدول (۱-۱): تغییرات رنگ مشاهده شده برحسب طول موج تابش‌های جذب شده
۳۳	.....	جدول (۱-۲): مشتقات ۱- (۳- فرمیل - ۴- هیدروکسی فنیل آزو) بنزن

---



---

جدول (۲-۲): بازشیف‌های حاصل از واکنش مشتقات ۱- (۳- فرمیل - ۴- هیدروکسی	
فنیل آزو) بنزن با ۲- آمینوفنول .....	۳۶
جدول (۳-۲): کمپلکس‌های بازشیف .....	۴۰
جدول (۴-۲): نتایج طیف جذبی UV-Vis کمپلکس‌های تهیه شده و لیگاندهای	
مربوطه در حلال DMF .....	۴۴
جدول (۱-۳): تعریف استخلافات R و فلز M برای کمپلکس‌های مختلف .....	۶۲
جدول (۲-۳): نتایج مربوط به طیف‌های جذبی UV-Vis لیگاندها (B <sub>1</sub> -B <sub>5</sub> ) .....	۷۳
جدول (۳-۳): نتایج حاصل از طیف جذبی UV-Vis کمپلکس‌های مس .....	۷۴
جدول (۴-۳): نتایج حاصل از طیف جذبی UV-Vis کمپلکس‌های روی .....	۷۵
جدول (۵-۳): نتایج حاصل از طیف جذبی UV-Vis کمپلکس‌های نیکل .....	۷۵
جدول (۶-۳): نتایج تجزیه عنصری و جذب اتمی تعدادی از کمپلکس‌های بازشیف .....	۷۶
جدول (۷-۳): نتایج بررسی فعالیت ضد باکتریایی لیگاندها و کمپلکس‌ها .....	۷۷

فصل اول:

مقدمه و تئوری

### ۱-۱- ترکیبات آزو و خواص رنگی این ترکیبات:

از آنجا که در بخشی از این پروژه به تهیه برخی ترکیبات آزو پرداخته شده است، شایسته است که مختصری به خواص شیمیائی، روش سنتز و اهمیت سنتزی این ترکیبات اشاره شود.

#### ۱-۱-۱- تهیه رنگینه‌های آزو:

رنگینه‌های آزو را به روش‌های مختلفی می‌توان تهیه کرد. بعضی از این روش‌ها عبارتند از:

۱- مزدوج شدن اکسایشی [۱].

۲- تراکم ترکیبات نیترو یا نیتروزو با آمین‌ها [۲].

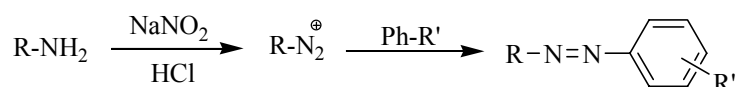
۳- واکنش آریل هیدرازین‌ها با کینون‌ها [۳].

۴- از طریق واکنش ویتیک [۴].

۵- اکسایش آمین‌های آروماتیک.

جفت شدن نمک دیازونیوم با حلقه‌های آروماتیک متداولترین روش سنتز ترکیبات آزو

می‌باشد (طرح ۱-۱).



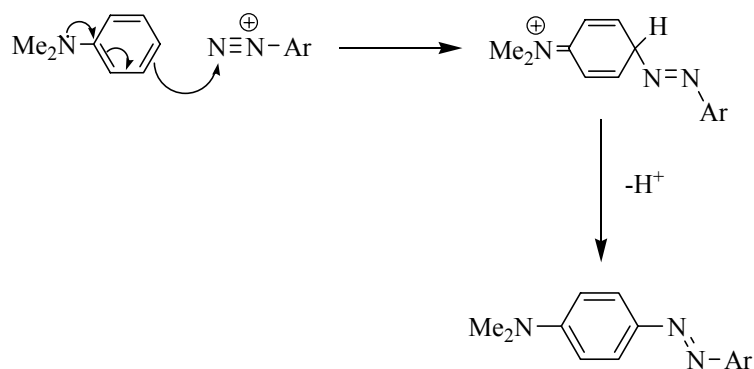
طرح ۱-۱

معمولاً برای تهیه ترکیبات آزو از آمین‌های آروماتیک استفاده می‌شود. زیرا یون‌های دیازونیوم حاصل از آمین‌های آلیفاتیک فوق‌العاده ناپایدارند و سریعاً به ملکول نیتروژن و کربوکاتیون تجزیه می‌شوند. در صورتیکه اگر آمین آروماتیک باشد، به علت رزونانس بار مثبت و پخش بار، یون دیازونیوم حاصل پایدار خواهد بود. به علت پایین بودن قدرت الکتروفیلی یون

دiazoniوم، تنها حلقه‌های آروماتیک فعال نظیر فنول‌ها، آمین‌های آروماتیک و سیستم‌های هتروسیکل (نظیر پیرول) توانایی جفت شدن با یون دیازونیوم را دارند.

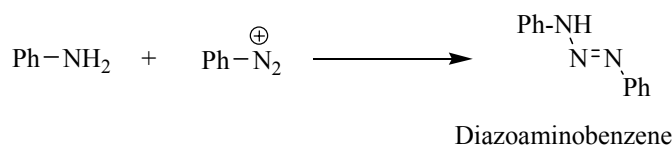
### ۱-۱-۱-۱- آمین‌ها:

در صورتیکه از آمین‌های آروماتیک نوع سوم برای تهیه مشتقات آزو استفاده شود، جفت شدن در موقعیت پارا اتفاق می‌افتد (طرح ۲-۱).



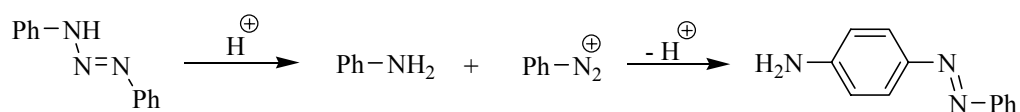
طرح ۲-۱

کنترل pH در این گونه واکنش‌ها امری مهم محسوب می‌شود. زیرا اگر محیط قلیایی شود، به دلیل تمایل شدید یون دیازونیوم به واکنش با یون هیدروکسید، تشکیل دیازوهیدروکسید بر تشکیل مشتقات آزو ارجح است. همچنین در صورت اسیدی بودن محیط، آمین مربوطه به اسید مزدوج غیر فعال تبدیل می‌شود. به همین منظور برای ثابت نگه داشتن pH، از محلول بافر سدیم استات استفاده می‌شود. استفاده از آمین‌های نوع اول و یا دوم، منجر به جفت شدن آمین از طریق اتم نیتروژن می‌شود (طرح ۳-۱).



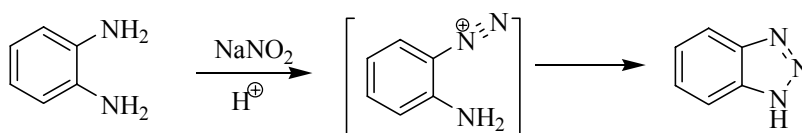
## طرح ۳-۱

افزایش اسید معدنی، منجر به برگشت واکنش فوق شده، جفت شدن از طریق اتم کربن اتفاق می افتد (طرح ۴-۱).



## طرح ۴-۱

در صورتیکه ساختار و شیمی فضایی یون دیازونیموم برای جفت شدن درون ملکولی مناسب باشد، جفت شدن درون ملکولی بر جفت شدن بین ملکولی ارجح است (طرح ۵-۱).

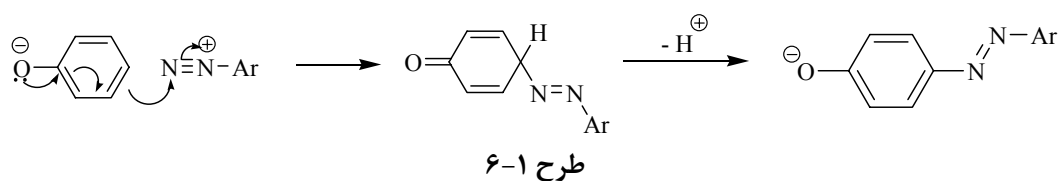


## طرح ۵-۱

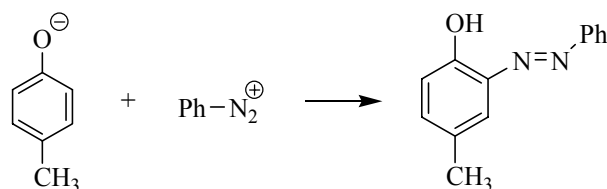
## ۱-۱-۱-۲- فنول ها:

به دلیل فعالیت بیشتر یون فنوکسید در مقایسه با فنول، نسبت به الکتروفیل، جفت شدن یون دیازونیموم با فنول از طریق یون فنوکسید صورت می گیرد (طرح ۶-۱).





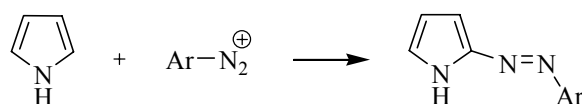
همانطور که در طرح ۶-۱ مشخص است، جفت شدن در موقعیت پارای یون فنوکسید صورت می‌گیرد. اما چنانچه موقعیت پارای یون فنوکسید اشغال باشد، موقعیت ارتوی آن وارد واکنش می‌شود (طرح ۷-۱).



قدرت اسیدی ایزومرهای ارتوی آزوفنول‌ها به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی درون ملکولی، نسبت به ایزومرهای پارای ترکیبات مربوطه کمتر است.

### ۱-۱-۱-۳- پیرول‌ها:

در پیرول‌ها، موقعیت  $\alpha$  با یون دیازونیوم جفت می‌شود و در صورت اشغال بودن هر دو موقعیت  $\alpha$ ، موقعیت  $\beta$  وارد واکنش می‌شود (طرح ۸-۱).



### ۱-۱-۱-۴- حلقه‌های آروماتیک با فعالیت کمتر:

به طور کلی حلقه‌های آروماتیک با فعالیتی کمتر از آمین‌های آروماتیک و یون فنوکسید، تنها در صورت وجود استخلاف کشنده در ساختار یون دیازونیوم می‌توانند در فرایند جفت شدن شرکت کنند.

### ۱-۱-۲- اهمیت سنتزی ترکیبات آزو:

کاربردهای مهم ترکیبات آزو عبارتند از:

#### ۱-۱-۲-۱- استفاده از مشتقات آزو در ساخت رنگ‌ها:

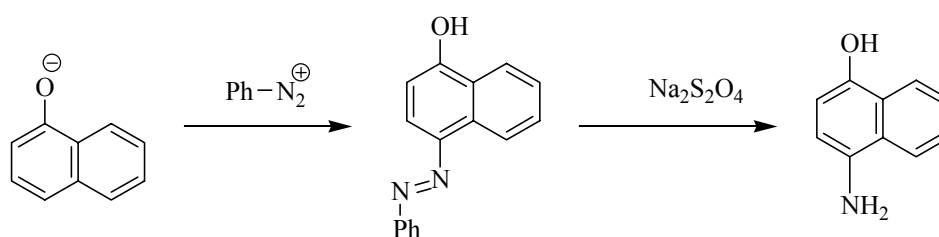
مشتقات مختلف ترکیبات آزو به شدت رنگی هستند و از این رو به عنوان مواد رنگی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

#### ۱-۱-۲-۲- استفاده از مشتقات آزو به عنوان شناساگرها:

مشتقات آزویی که حاوی هر دو استخلاف اسیدی و بازی هستند، شناساگرهای مناسبی محسوب می‌شوند. زیرا تغییر pH منجر به تغییر رنگ شدید در این ترکیبات می‌شود. متیل اورانژ مثال بارزی از این نوع مشتقات آزو می‌باشد.

#### ۱-۱-۲-۳- استفاده از ترکیبات آزو به عنوان یک واکنشگر برای سنتز آمین‌ها:

روش متداولی که برای سنتز آمین‌های آروماتیک مورد استفاده قرار می‌گیرد، قرار دادن گروه  $\text{NO}_2$  روی حلقه و به دنبال آن کاهش گروه  $\text{NO}_2$  به  $\text{NH}_2$  می‌باشد. مشکل عمده این روش، نیاز به شرایط اکسید کنندگی قوی در این واکنش می‌باشد. در صورتیکه استفاده از مشتقات آزو و کاهش آن‌ها (که معمولاً به وسیله سدیم دی تیونیت اتفاق می‌افتد) به راحتی در محیطی ملایم انجام می‌شود (طرح ۱-۹).

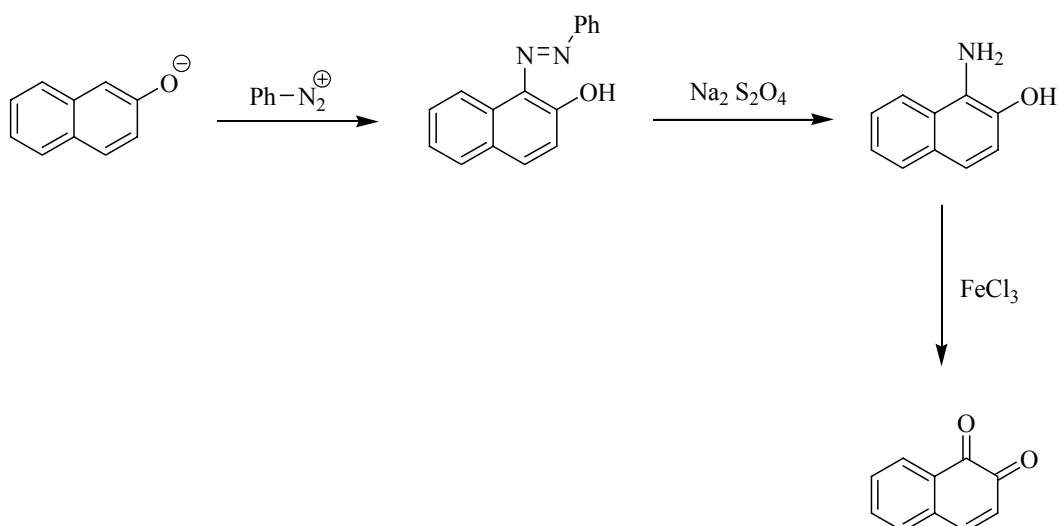


طرح ۹-۱

### ۱-۱-۲-۴- استفاده از مشتقات آزو به عنوان یک واکنشگر برای تهیه کینون‌ها:

در این روش دی‌آمین‌ها یا آمینو فنول‌ها را به مشتق آزو تبدیل کرده و به دنبال آن آزوی

مربوطه را می‌کاهند (طرح ۱۰-۱) [۵].



طرح ۱۰-۱

### ۱-۱-۳- مفهوم فیزیکی رنگ:

حساسیت چشم انسان نسبت به نور، محدود به دامنه کوتاهی از امواج الکترومغناطیسی حدود ۴۰۰-۷۰۰ nm است و در این محدوده امواج با رنگ‌های متفاوتی در چشم بیننده ظاهر می‌گردند. نور مستقیم خورشید که شامل مخلوط تمام این رنگ‌هاست، سفید به نظر می‌رسد. چنانچه مخلوط طبیعی نور سفید خورشید از یک منشور عبور کند، تجزیه شده و تابش‌هایی با

طول موج بلندتر، طرف قرمز طیف را تشکیل می‌دهند که انرژی کمتری دارند و تابش‌های با طول موج کوتاهتر، طرف بنفش طیف را تشکیل می‌دهند که انرژی بیشتری دارند. جدول (۱) - (۱) چگونگی تغییرات رنگ مشاهده شده را با طول موج تابش‌های جذب شده نشان می‌دهد [۶].

درک کامل طیف الکترونی یک ماده احتیاج به دانستن مقادیر انرژی در حالت‌های پایه و تهییج یافته ملکول‌ها و یون‌های جذب کننده دارد. با کمک گرفتن از مکانیک کوانتومی هایزنبرگ<sup>۱</sup> (۱۹۲۵ میلادی) و مکانیک موجی شرودینگر (۱۹۲۶ میلادی)، به دست آوردن اطلاعات راجع به سطوح انرژی الکترون‌ها در اتم‌ها و ملکول‌ها امکان پذیر شد.

جدول (۱-۱): تغییرات رنگ مشاهده شده برحسب طول موج تابش‌های جذب شده

رنگ جذب شده	رنگ مشاهده شده	طول موج جذب شده
بنفش	زرد- آبی	۴۰۰-۴۳۵ (nm)
آبی	زرد	۴۳۵-۴۸۰ (nm)
سبز - آبی	پرتقالی (نارنجی)	۴۸۰-۴۹۰ (nm)
آبی - سبز	قرمز	۴۹۰-۵۰۰ (nm)
سبز	ارغوانی	۵۰۰-۵۶۰ (nm)
زرد - سبز	بنفش	۵۶۰-۵۸۰ (nm)
زرد	آبی	۵۸۰-۵۹۵ (nm)
نارنجی	سبز - آبی	۵۹۵-۶۰۵ (nm)
قرمز	آبی - سبز	۶۰۵-۷۵۰ (nm)

<sup>۱</sup> -Heisenberg