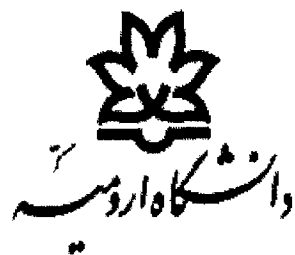


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

11.792

۸۷/۱/۱۰۴۵ ۳۷
۸۷-۱۲-۴۵



تهیه کمپلکس‌های فلزی کبالت و نیکل با برخی لیگندهای
هتروسیکلی و شیف بازها

پژوهشگر:

امیر علی دلنواز شهر

دانشگاه ارومیه، دانشکده علوم، گروه شیمی

۱۳۸۷

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

اساتید راهنما:

دکتر علی حسن زاده

دکتر شهریار آشوری

حق چاپ و تکثیر برای دانشگاه ارومیه محفوظ می‌باشد

کتابخانه مرکزی دانشگاه ارومیه
تاسیس ۱۳۵۷

۱۳۸۷ ۸۲/۱۲/۱۱

۱۱۰۶۹۲

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

خواهران مهربانم

خاطره‌ی زندگی‌م و ایلایای کوچکم

وهمه‌ی کسانی که دوستشان دارم.

تقدیر و تشکر

اکنون که به یاری خداوند متعال توفیق به پایان رساندن این پایان‌نامه را یافته‌ام، شایسته است از تمامی عزیزانی

که مرا در این راه یاری نموده‌اند، سپاسگزاری نمایم.

ابتدا از خانواده عزیزم که همواره مشوق و همراه من در این راه دشوار بودند، کمال امتنان را دارم.

از اساتید راهنمای محترم و بزرگوارم، دکتر شهریار آشوری و دکتر علی حسن زاده، سپاسگزارم.

از دکتر علیرضا دادرس و دکتر هدایت راحمی و دوستان و همکلاسیهای ارجمندم آقایان کرمی‌یار، محمد مهری

افغان، پورستار، معینی، مجرد، رشیدی، مبهوتی، نیکو، ستمدیده، قویدل، ارکاک، رضاپور، پناهی،

خلیلی و..... که مرا در روزهای سخت یاری کردند، کمال تشکر و سپاس را دارم.

چکیده

ابتدا پیش ماده بی استیل برای تهیه دی برومو بی استیل برومه شد سپس با ترکیب دی برومو بی استیل و تیواوره لیگاند دی آمینو بی تiazول تهیه شد و از این لیگاند برای تهیهی کمپلکس‌های دی آمینو بی تiazول کبالت (II) کلرید، و دی آمینو بی تiazول کبالت (II) نترات و دی آمینو بی تiazول نیکل (II) نترات و کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) سولفات استفاده شد. سنتز و شناسایی این لیگاند و کمپلکس‌ها بوسیله تکنیک‌های اسپکتروسکوپی $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ و FT-IR و UV-Vis انجام شد. همچنین چهار لیگاند شیف باز از واکنش تراکمی آلدیدهای (سالیسیل آلدیید و ۲-کلرو کینولین-۳- کاربالدئید و ۴- دی متیل آمینو بنزالدئید) با آمین‌های نوع اول (پارا آمینو آنیلین و ۳- آمینوفنول) تهیه شد و سپس لیگاند شیف باز

2,2'-(1, 4-Phenylenebis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)diphenol

برای تهیه کمپلکس‌های آن با نمک نیکل (II) نترات و کبالت (II) نترات واکنش داده شد و سنتز و شناسایی لیگاندها و کمپلکس‌ها بوسیله تکنیک‌های اسپکتروسکوپی $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ و FT-IR و UV-Vis تایید گردید.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل ۱- مقدمه
۳	(۱-۱) شیف بازها
۴	(۲-۱) تاریخچه و کشف
۵	(۳-۱) سنتز شیف بازها
۷	(۴-۱) کاربردها و روش عمومی سنتز کمپلکسهای شیف باز
۷	(۱-۴-۱) کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیست
۸	(۲-۴-۱) کاربرد شیف بازها به عنوان بازدارنده های خوردگی
۹	(۳-۴-۱) کاربرد شیف باز در پزشکی و کشاورزی
۱۲	(۴-۴-۱) استفاده از شیف بازها به عنوان شناساگر یون های فلزی
۱۳	(۵-۱) بی تiazولها
۱۹	(۶-۱) نیکل
۱۹	(۱-۶-۱) کاربردهای نیکل
۲۰	(۷-۱) کبالت
۲۰	(۱-۷-۱) کاربردهای کبالت
۲۱	فصل ۲- بخش تجربی
۲۱	(۱-۲) مواد مصرفی
۲۱	(۲-۲) حلالها
۲۱	(۳-۲) دستگاهها
۲۲	(۴-۲) روش تهیه دی برومو بی استیل
۲۲	(۵-۲) روش تهیه دی آمینو بی تiazول
۲۳	2,2'-(1,4-phenylenebis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)diphenol (۶-۲) تهیه لیگاند شیف باز:
۲۳	N^1 -((2-chloroquinolin-3-yl)methylene)benzene-1,4-diamine (۷-۲) تهیه لیگاند شیف باز
۲۳	N^1, N^4 -bis(4-(dimethylamino)benzylidene)benzene-1,4-diamine (۸-۲) تهیه لیگاند شیف باز
۲۴	3-(4-(dimethylamino)benzylideneamino)phenol (۹-۲) تهیه لیگاند شیف باز
۲۴	(۱۰-۲) تهیه کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیترات کبالت (II)
۲۴	(۱۱-۲) تهیه کمپلکس دی آمینو بی تiazول کلرید کبالت (II)
۲۵	(۱۲-۲) تهیه کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیترات نیکل (II)
۲۵	(۱۳-۲) تهیه کمپلکس دی آمینو بی تiazول سولفات نیکل (II)
۲۵	(۱۴-۲) تهیه کمپلکس شیف باز نیکل (II) نیترات

۲۶	۱۵-۲ (تهیه کمپلکس شیف باز کبالت (II) نیترات
۲۶	۱۶-۲ تعیین تعداد لیگاند در کمپلکس‌ها به روش جاب
۲۷	۱-۱۶-۲ روش کار
۲۸	۲-۱۶-۲ مراحل محاسباتی روش جاب
۲۸	۳-۱۶-۲ کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت(II)نیترات
۳۰	۴-۱۶-۲ کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت(II) کلرید
۳۲	۵-۱۶-۲ کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل(II) سولفات
۳۲	۱۷-۲ طیف ماورای بنفش- مرئی
۳۲	۱۸-۲ تفسیر مشاهدات UV
۳۳	۱-۱۸-۲ محاسبات طیف ماورای بنفش-مرئی
۳۴	فصل ۳- بخش نتایج و بحث
۳۴	۱-۳ بررسی داده‌های طیفی بی استیل
۳۵	۲-۳ تفسیر داده‌های طیفی بی استیل (۲، ۳- بوتان دیون)
۳۶	۳-۳ بررسی داده‌های طیفی دی برومو بی استیل
۳۷	۴-۳ تفسیر داده‌های طیفی دی برومو بی استیل
۳۸	۵-۳ بررسی داده‌های طیفی لیگاند DABTZ
۴۱	۶-۳ محاسبات طیف ماورای بنفش- مرئی لیگاند دی آمینو بی تiazول
۴۲	۷-۳ تفسیر داده‌های طیفی لیگاند DABTZ
۴۴	۸-۳ بررسی داده‌های طیفی کمپلکس‌های سنتز شده با لیگاند دی آمینو بی تiazول
۴۴	۱-۸-۳ کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت(II)کلرید
۴۸	۲-۸-۳ تفسیر داده های کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت(II) کلرید
۵۰	۳-۸-۳ کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) نیترات
۵۳	۴-۸-۳ تفسیر داده های کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت(II) نیترات
۵۴	۵-۸-۳ کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) نیترات
۵۷	۶-۸-۳ تفسیر داده های کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل(II) نیترات
۵۸	۷-۸-۳ تفسیر داده های کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل(II) سولفات
۶۱	۸-۸-۳ تفسیر داده های کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل(II) سولفات
۶۳	۹-۳ بررسی داده‌های طیفی لیگاند شیف
	باز $2,2'-(1,4\text{-phenylenebis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)diphenol}$
	۱۰-۳ محاسبات طیف ماورای بنفش- مرئی لیگاند شیف باز
۶۷	$2,2'-(1,4\text{-phenylenebis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)diphenol}$
۶۸	۱۱-۳ تفسیر داده‌های طیفی لیگاند شیف باز
۷۰	۱۲-۳ بررسی داده‌های طیفی لیگاند شیف
/	باز $N^1, N^4\text{-bis(4-(dimethylamino)benzylidene)benzene-1,4-diamine}$
۷۳	۱۳-۳ تفسیر داده‌های طیفی لیگاند شیف باز
۷۵	۱۴-۳ بررسی داده‌های طیفی لیگاند شیف باز

۷۵	۱۴-۳) بررسی داده‌های طیفی لیگاند شیف باز
۷۹	۱۵-۳) تفسیر داده‌های طیفی لیگاند شیف باز
۸۱	۱۶-۳) بررسی داده‌های طیفی لیگاند شیف باز: 3-(4-(dimethylamino)benzylideneamino)phenol
۸۴	۱۷-۳) تفسیر داده‌های طیفی لیگاند شیف باز
۸۵	۱۸-۳) بررسی داده‌های طیفی کمپلکس‌های سنتز شده با لیگاند شیف باز:
	2,2'-(1,4-phenylenebis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)diphenol
۸۵	۱۸-۳) کمپلکس شیف باز کبالت (II) نیترات
۸۸	۱۸-۳) تفسیر داده‌های طیفی کمپلکس شیف باز کبالت (II) نیترات
۸۹	۱۸-۳) کمپلکس شیف باز نیکل (II) نیترات
۹۱	۱۸-۳) تفسیر داده‌های طیفی کمپلکس شیف باز کبالت (II) نیترات
۹۲-۹۴	مراجع

فهرست اشکال و جداول

صفحه	عنوان
۲	شکل ۱-۱) نمونه‌هایی از کمپلکس‌های خطی گروه ۱۲ و ۱۱ عناصر واسطه
۲	شکل ۲-۱) نمونه‌هایی از کمپلکس‌های تتراهدرال گروه‌های مختلف عناصر واسطه
۳	شکل ۳-۱) نمونه‌هایی از کمپلکس‌های مربع مسطح گروه‌های ۹ و ۱۰ و ۱۱ عناصر واسطه
۳	شکل ۴-۱) انحراف در کمپلکس‌های هشت وجهی
۳	شکل ۵-۱) دو ساختار مهم کمپلکس‌های پنج کئوردینه
۶	شکل ۶-۱) مکانیسم تشکیل ایمن
۶	شکل ۷-۱) حمله نوکلئوفیل به گروه کربونیل
۹	شکل ۸-۱) ساختار شیمیایی شیف بازهایی که دارای خاصیت بازدارنده خوردگی هستند
۱۲	شکل ۹-۱) سنتز کمپلکس‌های Zn(II) با شیف بازهای آمینو اسیدی
۱۴	شکل ۱۰-۱) یکی از ترکیبات پلیمری ساخته شده بر اساس حلقه بی‌تازولی
۱۵	شکل ۱۱-۱) SDP-Prussian blue
۱۶	شکل ۱۲-۱) پلیمر PACPDMDABT
۱۶	شکل ۱۳-۱) کمپلکس (Diaqua(۲,۲'-diamino-۴,۴'-bi-۱,۳-thiazole)(malonato)nickel(II))
۱۷	شکل ۱۴-۱) کمپلکس (۲,۲'-Diamino-۴,۴'-bi-۱,۳-thiazole-κ ^۲ N,N')bis(glycinato-κ ^۲ N,O)nickel(II) dihydrate

- شکل ۱-۱۵) کمپلکس $\text{2, 2'-bithiazole metil mercurate}$ ، $\text{-}\overset{\vee}{\text{C}}\text{-ethynyl}$ -(*tert*-butyl)-di، 4, 4' ، ۱۷
- شکل ۱-۱۶) کمپلکس پلیمری PPOBTz-M^{\vee} ، M= Cu, Ni ، ۱۷
- شکل ۱-۱۷) کمپلکس PMTOA-Fe^{\vee} ، ۱۷
- شکل ۱-۱۸) کمپلکس پلیمری SDP-Fe^{2+} ، ۱۹
- جدول ۱-۲) تعیین مقادیر حجم های مورد نیاز از محلول لیگاند و محلول فلز برای تعیین نسبت مولی لیگاند به فلز در کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) نیترات، ۳۰
- جدول ۲-۲) تعیین مقادیر حجم های مورد نیاز از محلول لیگاند و محلول فلز برای تعیین نسبت مولی لیگاند به فلز در کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) کلرید، ۳۱
- جدول ۳-۲) تعیین مقادیر حجم های مورد نیاز از محلول لیگاند و محلول فلز برای تعیین نسبت مولی لیگاند به فلز در کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) سولفات، ۳۲
- شکل ۱-۳) طیف FT-IR بی استیل در قرص NaCl ، ۳۴
- شکل ۲-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰MHz) بی استیل در حلال CDCl_3 در دمای 25°C ، ۳۵
- شکل ۳-۳) طیف FT-IR دی برومو بی استیل، ۳۶
- جدول ۱-۳) ارتعاشات مهم دی برومو بی استیل، ۳۶
- شکل ۴-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ دی برومو بی استیل، ۳۷
- جدول ۲-۳) جدول داده های $^1\text{H-NMR}$ دی برومو بی استیل، ۳۷
- شکل ۵-۳) طیف FT-IR لیگاند DABTZ، ۳۸
- جدول ۳-۳) ارتعاشات مهم لیگاند دی آمینو بی تiazول، ۳۸
- شکل ۶-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ DABTZ در حلال DMSO-d_6 و در دمای 25°C ، ۳۹
- جدول ۴-۳) جدول داده های $^1\text{H-NMR}$ DABTZ، ۳۹
- شکل ۷-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ DABTZ در حلال DMSO-d_6 و در دمای 25°C ، ۴۰
- جدول ۵-۳) جدول داده های $^{13}\text{C-NMR}$ DABTZ، ۴۰
- شکل ۸-۳) طیف UV-Visible لیگاند دی آمینو بی تiazول، ۴۱
- جدول ۶-۳) جدول داده های UV-Visible لیگاند دی آمینو بی تiazول، ۴۱
- شکل ۹-۳) طیف FT-IR کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) کلرید، ۴۴
- شکل ۱۰-۳) طیف FT-IR کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) کلرید مقایسه شده با طیف دی آمینو بی تiazول، ۴۵
- جدول ۷-۳) ارتعاشات مهم کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) کلرید، ۴۵
- جدول ۸-۳) تعیین نسبت مولی لیگاند- فلز در کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) کلرید توسط روش Job، ۴۶
- شکل ۱۱-۳) نمودار نسبت مولی لیگاند- فلز در کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) کلرید توسط روش Job، ۴۶
- شکل ۱۲-۳) طیف UV-Visible نمک کبالت (II) کلرید، ۴۷
- شکل ۱۳-۳) طیف UV-Visible کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) کلرید، ۴۷
- شکل ۱۴-۳) مقایسه طیف های نمک، کمپلکس و لیگاند با یکدیگر خطوط B مربوط به کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) کلرید، ۴۷
- جدول ۹-۳) جدول داده های UV-Visible کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) کلرید، ۴۸
- شکل ۱۵-۳) طیف FT-IR کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) نیترات، ۴۹
- شکل ۱۶-۳) طیف FT-IR کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) نیترات مقایسه شده با طیف دی آمینو بی تiazول، ۵۰
- جدول ۱۰-۳) ارتعاشات مهم کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) نیترات، ۵۰

- جدول ۳-۱۱) تعیین نسبت مولی لیگاند- فلز در کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) نیترا ت توسط روش Job
 شکل ۳-۱۷) نمودار نسبت مولی لیگاند- فلز در کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) نیترا ت توسط روش Job
- شکل ۳-۱۸) طیف UV-Visible نمک کبالت (II) نیترا ت
 شکل ۳-۱۹) طیف UV-Visible کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) نیترا ت
 شکل ۳-۲۰) مقایسه طیف های UV-Visible نمک، کمپلکس و لیگاند با یکدیگر خطوط B مربوط به کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) نیترا ت
- جدول ۳-۱۲) جدول داده های UV-Visible کمپلکس دی آمینو بی تiazول کبالت (II) نیترا ت
 شکل ۳-۲۱) طیف FT-IR کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) نیترا ت
 شکل ۳-۲۲) طیف FT-IR کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) نیترا ت مقایسه شده با طیف دی آمینو بی تiazول
 جدول ۳-۱۳) ارتعاشات مهم کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) نیترا ت
 شکل ۳-۲۳) طیف UV-Visible نمک نیکل (II) نیترا ت
- شکل ۳-۲۴) طیف UV-Visible کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) نیترا ت
 شکل ۳-۲۵) مقایسه طیف های UV-Visible نمک، کمپلکس و لیگاند با یکدیگر خطوط B مربوط به کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) نیترا ت
- جدول ۳-۱۴) جدول داده های UV-Visible کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) نیترا ت
 شکل ۳-۲۶) طیف FT-IR کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) سولفا ت
 شکل ۳-۲۷) طیف FT-IR کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) سولفا ت مقایسه شده با طیف دی آمینو بی تiazول
 جدول ۳-۱۵) ارتعاشات مهم کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) سولفا ت
 جدول ۳-۱۶) تعیین نسبت مولی لیگاند- فلز در کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) سولفا ت توسط روش Job
 شکل ۳-۲۸) نمودار نسبت مولی لیگاند- فلز در کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) سولفا ت توسط روش Job
 شکل ۳-۲۹) طیف UV-Visible نمک نیکل (II) سولفا ت
 شکل ۳-۳۰) طیف UV-Visible کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) سولفا ت
 شکل ۳-۳۱) مقایسه طیف های UV-Visible نمک، کمپلکس و لیگاند با یکدیگر خطوط B مربوط به کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) سولفا ت
- جدول ۳-۱۷) جدول داده های UV-Visible کمپلکس دی آمینو بی تiazول نیکل (II) سولفا ت
 شکل ۳-۳۲) طیف FT-IR لیگاند شیف باز
- باز $2,2'-(1,4\text{-phenylenebis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)diphenol}$
- جدول ۳-۱۸) ارتعاشات مهم لیگاند شیف باز
 شکل ۳-۳۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند شیف باز
- $2,2'-(1,4\text{-phenylenebis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)diphenol}$
- جدول ۳-۱۹) جدول داده های $^1\text{H-NMR}$ لیگاند شیف باز
 شکل ۳-۳۴) طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند شیف باز در حلال $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ و حذف شدن پیک O-H با افزودن D_2O
- شکل ۳-۳۵) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند شیف باز
 جدول ۳-۲۰) جدول داده های $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند شیف باز
 جدول ۳-۲۱) آنالیز عنصری لیگاند شیف باز بدست آمده با دستگاه VarioEL III CHNS
 جدول ۳-۲۲) آنالیز عنصری لیگاند شیف باز بدست آمده با نرم افزار Chem Office ۲۰۰۵

- شکل ۳-۳۶) طیف UV-Visible لیگاند شیف باز
 جدول ۳-۲۳) جدول داده‌های UV-Visible لیگاند شیف باز
 شکل ۳-۳۷) طیف FT-IR لیگاند شیف باز :
 N^1, N^4 -bis(4-(dimethylamino)benzylidene)benzene-1,4-diamine
 جدول ۳-۲۴) ارتعاشات مهم لیگاند شیف باز
 شکل ۳-۳۸) طیف $^1\text{H-NMR}$ شیف باز
 N^1, N^4 -bis(4-(dimethylamino)benzylidene)benzene-1,4-diamine
 جدول ۳-۲۵) جدول داده‌های $^1\text{H-NMR}$ لیگاند شیف باز
 شکل ۳-۳۹) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ شیف باز
 N^1, N^4 -bis(4-(dimethylamino)benzylidene)benzene-1,4-diamine
 جدول ۳-۲۶) جدول داده‌های $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند شیف باز
 شکل ۳-۴۰) طیف UV-Visible شیف باز
 N^1, N^4 -bis(4-(dimethylamino)benzylidene)benzene-1,4-diamine
 جدول ۳-۲۷) جدول داده‌های UV-Visible لیگاند شیف باز
 شکل ۳-۴۱) طیف FT-IR لیگاند شیف باز
 جدول ۳-۲۸) ارتعاشات مهم لیگاند شیف باز
 شکل ۳-۴۲) طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند شیف باز:
 N^1 -((2-chloroquinolin-3-yl)methylene)benzene-1,4-diamine
 جدول ۳-۲۹) جدول داده‌های $^1\text{H-NMR}$ لیگاند شیف باز
 شکل ۳-۴۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند شیف باز
 N^1 -((2-chloroquinolin-3-yl)methylene)benzene-1,4-diamine
 شکل ۳-۴۴) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند شیف باز با نرم افزار Mestrec
 N^1 -((2-chloroquinolin-3-yl)methylene)benzene-1,4-diamine
 جدول ۳-۳۰) جدول داده‌های $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند شیف باز
 شکل ۳-۴۵) طیف UV-Visible لیگاند شیف باز
 N^1 -((2-chloroquinolin-3-yl)methylene)benzene-1,4-diamine
 جدول ۳-۳۱) جدول داده‌های UV-Visible لیگاند شیف باز
 شکل ۳-۴۶) طیف FT-IR لیگاند شیف باز
 3-(4-(dimethylamino)benzylideneamino)phenol
 جدول ۳-۳۲) ارتعاشات مهم لیگاند شیف باز
 شکل ۳-۴۷) طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند شیف باز در حلال DMSO-d_6
 شکل ۳-۴۸) طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند شیف باز: (حذف عامل OH) در حلال کلروفرم و اضافه کردن D_2O
 شکل ۳-۴۹) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند شیف باز
 3-(4-(dimethylamino)benzylideneamino)phenol
 جدول ۳-۳۳) جدول داده‌های $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند شیف باز
 شکل ۳-۵۰) طیف FT-IR کمپلکس شیف باز کبالت (II) نترات

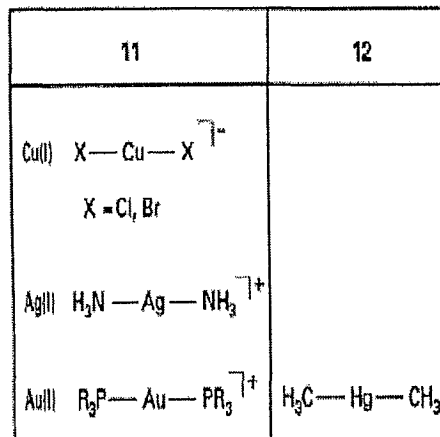
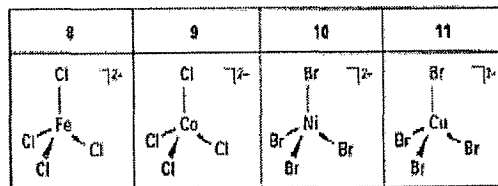
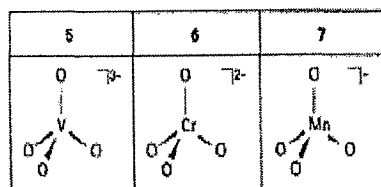
- ۸۶ شکل ۳-۵۱) طیف FT-IR کمپلکس شیف باز کبالت (II) نیترات مقایسه شده با طیف لیگاند شیف باز
- ۸۶ جدول ۳-۳۴) ارتعاشات مهم کمپلکس شیف باز کبالت (II) نیترات
- ۸۷ شکل ۳-۵۲) طیف UV-Visible کمپلکس شیف باز کبالت (II) نیترات
- ۸۷ شکل ۳-۵۳) مقایسه طیف های UV-Visible نمک، کمپلکس و لیگاندشیف باز با یکدیگر
- ۸۷ جدول ۳-۳۵) جدول داده های UV-Visible کمپلکس شیف باز کبالت (II) نیترات
- ۸۹ شکل ۳-۵۴) طیف FT-IR کمپلکس شیف باز نیکل (II) نیترات
- ۸۹ شکل ۳-۵۵) طیف FT-IR کمپلکس شیف باز نیکل (II) نیترات مقایسه شده با طیف دی آمینو بی تیا زول.
- ۹۰ جدول ۳-۳۶) ارتعاشات مهم کمپلکس شیف باز نیکل (II) نیترات
- ۹۰ شکل ۳-۵۶) طیف UV-Visible کمپلکس شیف باز نیکل (II) نیترات
- ۹۰ شکل ۳-۵۷) مقایسه طیف های UV-Visible نمک، کمپلکس و لیگاندشیف باز با یکدیگر
- ۹۱ جدول ۳-۳۷) جدول داده های UV-Visible کمپلکس شیف باز نیکل (II) نیترات
- ۹۵ جدول ۳-۳۸) جدول خواص فیزیکی کمپلکس های سنتز شده

(۱) مقدمه

ترکیبات کئوردیناسیون، ترکیباتی حاوی یک اتم یا یک یون مرکزی هستند که در آنها معمولا یک فلز به وسیله تعدادی از یونها یا ملکولها احاطه شده است شیمی کئوردیناسیون که نوع ترکیبها و ساختار کمپلکسها را بحث و بررسی می‌کند، در سال ۱۸۹۳ توسط آلفرد ورنر تحت عنوان "ترکیبهای کمپلکس" پایه گذاری شد مشکل بتوان زمان کشف اولین کمپلکس فلز را دقیقا مشخص کرد. شاید اولین کمپلکس ثبت شده، آبی پروس، $Fe(CN)_2$ $KCN.Fe(CN)_2$ باشد که در ابتدای قرن هیجدهم توسط دیسباخ^۱ که در برلین برای کارهای هنری رنگ می‌ساخت، به دست آمد. به هر حال تاریخی که معمولا برای کشف هگزآمین کبالت (III) کلرید $CoCl_2.6NH_3$ توسط تاسرت (۱۷۸۹) گفته شده، آغاز واقعی شیمی کئوردیناسیون را نشان می‌دهد، زیرا وجود ترکیبی با خواص منحصر بفرد $CoCl_2.6NH_3$ علاقه و توجه زیادی به این سیستم و تحقیق روی سیستم‌های مشابه آن را برانگیخت. اگرچه کشف تاسرت^۲ اتفاقی بود، اما بی شک تشخیص او بر اینکه در اینجا چیزی جدید و متفاوت وجود دارد اتفاقی نبود و نمودی از توانایی پژوهشی شگرف وی بود. مشاهدات تجربی تاسرت بر اساس تئوری شیمیایی موجود در آن زمان قابل توضیح نبود. درک این موضوع مستلزم حل این مسئله بود که $CoCl_2$ و NH_3 که هر دو ترکیباتی پایدار و احتمالا با والانس اشباع هستند، چگونه می‌توانند با هم ترکیب شوند و در عین حال ترکیب بسیار پایدار دیگری هم به وجود آورند. این مسئله معمایی برای شیمیدانان و محرکی برای تحقیقات بیشتر بود، اما جواب این معما تا حدود ۱۰۰ سال بعد پیدا نشد. در خلال این مدت تعداد زیادی از این نوع ترکیبات تهیه و خواص آنها مورد مطالعه قرار گرفت [۱]. در کمپلکسها میتوان لیگاندها را به عنوان باز لويس و یون فلزی را به عنوان اسید لويس در نظر گرفت. در مطالعه کمپلکسهای فلزات واسطه دانستن موارد زیر مهم می‌باشد: ۱- حالت‌های اکسایش فلزات واسطه ۲- ژئومتری کمپلکسها ۳- لیگاندهای به‌کار برده‌شده در کمپلکسها ۴- ایزومریزاسیون در کمپلکسها ۵- بار کمپلکسها.

۱ Disbakh
۲ Taserte

عدد کنوردیناسیون و ژئومتری کمپلکس‌های فلزات واسطه ترکیبی از: ۱- اندازه یون فلزی ۲- اندازه لیگاند ۳- عوامل الکترونی (مثل آرایش الکترونی و نوع لیگاند) است. کمپلکس‌ها بر اساس عدد کنوردیناسیون به چند دسته مهم تقسیم می‌شوند که تعدادی از آن‌ها عبارتند از: ۱- کمپلکس‌های خطی: این کمپلکس‌های دو کنوردینه‌اند و بطور اختصاصی در یون‌های فلزی d^{10} مثل Cu^+ و Ag^+ و Hg^{2+} دیده می‌شوند فلزات d^{10} نمی‌توانند کنوردیناسیون‌های بالاتر را تحمل کنند. ۲- کمپلکس‌های چهار کنوردینه که می‌توانند ژئومتری چهار وجهی (تتراهدرال) و یا مربع مسطحی داشته باشند. برای تشکیل کمپلکس‌های با ژئومتری مربع مسطح دلایل الکترونی و برای کمپلکس‌های با ژئومتری تتراهدرال دلایل فضایی (مثل وجود یون فلزی کوچک و یا وجود لیگاند-های بزرگ) وجود دارد. ۳- کمپلکس‌های پنج کنوردینه که دارای دو ساختار دو هرمی مثلثی منظم^۳ و هرم با قاعده‌ی مربع منظم^۴ هستند... ۴- کمپلکس‌های شش کنوردینه که اغلب ژئومتری اکتاهدرال دارند اما انحراف از حالت اکتاهدرال به کنوردیناسیون منشور مثلثی^۵ در کمپلکس‌هایی دیده می‌شود که لیگاند نسبت به فلز مرکزی کوچک باشد (مثل MoS_2) و یا لیگاندهایی که دارای یک زاویه انحراف کوچک باشند. [۲]



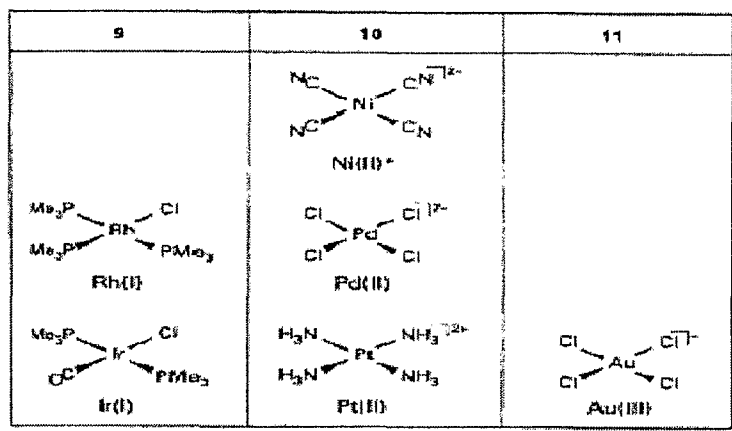
شکل (۲-۱) نمونه‌هایی از کمپلکس‌های تتراهدرال گروه‌های مختلف عناصر واسطه

شکل (۱-۱) نمونه‌هایی از کمپلکس‌های خطی گروه ۱۱ و ۱۲ عناصر واسطه

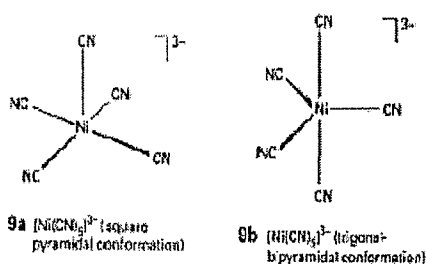
^۳TBP(trigonal bipyramidal conformation)

^۴Square pyramidal conformation

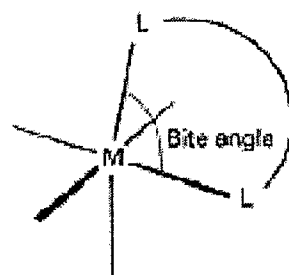
^۵trigonal prismatic



شکل-۳) نمونه‌هایی از کمپلکس‌های مربع مسطح گروه‌های ۹ و ۱۰ و ۱۱ عناصر واسطه



شکل (۵-۱) در ساختار مهم کمپلکس‌های پنج کتوردینه



شکل (۶-۱) انحراف در کمپلکس‌های مشت وجهی

۱-۱) شیف بازها :

ترکیباتی با ساختار $AC=NB$ را شیف باز می‌گویند معمولاً شیف بازها از تراکم آمین‌های نوع اول با گروه‌های فعال کربونیلی ساخته می‌شوند. شیف بازها به عنوان دسته مهمی از ترکیبات آلی محسوب می‌شوند؛ که کاربرد وسیعی در بیولوژی و صنعت و کشاورزی دارند. وجود این کاربرد وسیع شیف بازها، سنتز کمپلکس‌های آن را پراهمیت ساخته است. کمپلکس‌های فلزات واسطه شیف بازها یکی از موضوعاتی است که مطالعات زیادی به خود اختصاص داده است. چراکه این کمپلکس‌ها در زمینه‌های تجزیه‌ای و پزشکی و صنعتی کاربرد فراوانی دارند. واکنش شیف بازهای سنتز شده با هسته‌های فلزی مختلف منجر به تشکیل کمپلکس‌های شیف باز می‌گردد. از تکنیک‌های ^{13}C NMR، 1H NMR، FT-IR، آنالیز عنصری، اسپکتروسکوپی UV/Vis برای بررسی و شناسایی ترکیبات سنتز شده، استفاده شده است.

۲-۱) تاریخچه و کشف :

از واکنش تراکمی آلدهید یا کتون با آمین نوع اول، ایمین ها ساخته می شوند؛ این واکنش با آزاد شدن یک ملکول آب همراه است (معادله ۱-۱). اگر آمین به کار رفته برای این واکنش، آمونیاک باشد ($R^3=H$)، در این صورت ایمین به دست آمده ناپایدار است. درحالی که هرگاه آمین به کار رفته برای این واکنش، یک آمین آروماتیک باشد، در این حالت محصول ایمینی بسیار پایدار و قابل جداسازی است. ترکیبات کربونیلی نیز نسبت به آمین ها واکنش پذیری متفاوتی از خود نشان می دهند؛ بعضی از آنها سریعاً وارد واکنش می شوند و تولید ترکیبات پایدار می کنند و تعادل را به سمت رفت (محصولات) جابه جا می کنند؛ برخی دیگر واکنش شان کند بوده و برای پیش برد واکنش باید آب را از محیط عمل خارج کرد؛ تا تعادل به سمت رفت (تولید محصولات) جابه جا گردد. [۳]



$R^1, R^2, R^3 = H, \text{ alkyl or aryl}$

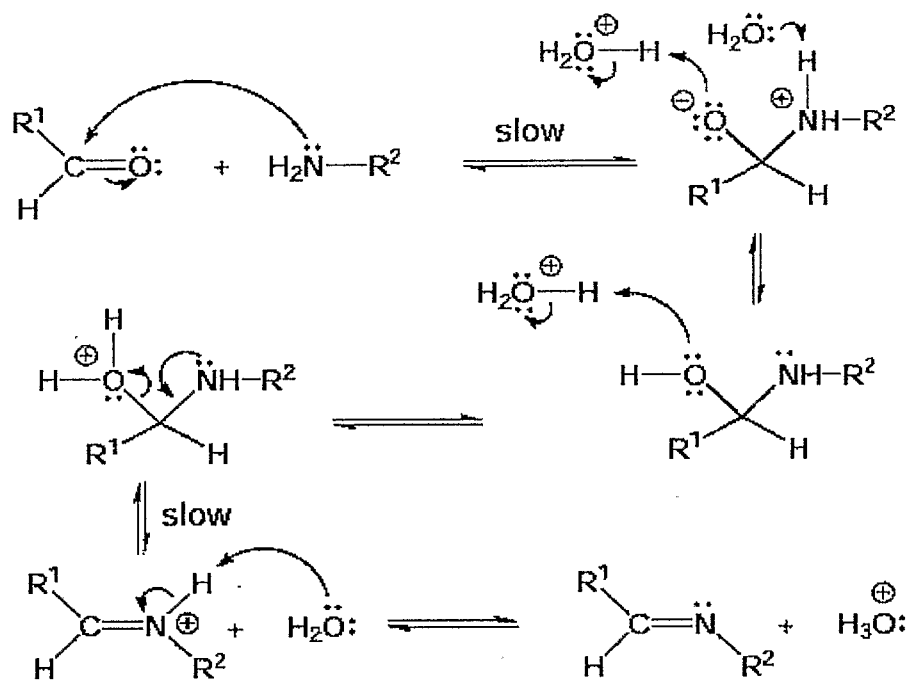
معادله ۱-۱ واکنش تراکمی گروه کربونیل با آمین نوع اول

این نوع ترکیبات که دارای گروه آزومتین ($RC=N-$) در ساختار خود هستند، شیف باز نامیده می شوند. اتم نیتروژن در ساختار شیف بازها دارای یک جفت الکترون غیر پیوندی است؛ و می تواند به عنوان یک باز لوئیس عمل کند؛ و با یون های فلزات واسطه تشکیل کمپلکس دهد. ترکیب شیف باز برای اولین بار در سال ۱۸۴۰ از واکنش استات مس (II) با سالیسیل آلدهید و آمین، توسط Etling، سنتز شد. محصول این واکنش ترکیب جامد سبز تیره ای بود که بنام بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) نامگذاری شد. در سال ۱۸۶۹، Schiff، مشتقات آریل و فنیل این ترکیب را، سنتز کرد؛ او ثابت کرد که نسبت استوکیومتری فلز به لیگاند ۲:۱ است؛ در این کار، شیف روش سنتزی مهم تهیه کمپلکس های فلزی سالیسیل آلدهید با آمین های نوع اول را، کشف کرد و به همین ترتیب کمپلکس های دیگری از تراکم اوره با سالیسیل آلدهید، بدست آورد. در سال ۱۸۹۹، Delepine کمپلکس های دیگری از همین نوع را با (بنزیل و متیل $R=$) در حلال الکل تهیه و استوکیومتری ۲:۱ (نسبت استوکیومتری فلز به لیگاند) را در ساختار آنها، بدست آورد. بعد از یک دوره نسبتاً غیر فعال، تهیه کمپلکس های شیف باز توسط Pfeiffer و همکارانش در سال ۱۹۳۱، مجدداً آغاز شد. در همین سال Dubsky و Sokol کمپلکس های $[N^- \text{ و } N]$ بیس (سالیسیلیدن)

اتیلن دی آمینو] مس (II) و نیکل (II) را تهیه، جداسازی و شناسایی کردند. از سال ۱۹۳۱ تا ۱۹۴۲، Pfeiffer و همکارانش در یک سری مطالعات کلاسیک، انواع مختلفی از کمپلکس‌های شیف باز سالیسیل آلدهید و مشتقات آن را، تهیه و شناسایی کردند. [۴] در دو دهه اخیر انواع زیادی از شیف بازهای مشتق شده از سالیسیل آلدهید، سنتز و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند تأثیر استخلافهای الکترون دهنده و الکترون کشنده و فعالیت شیمیایی سالیسیل آلدهید هنگام تشکیل شیف باز، و همچنین تأثیر آن بر رفتار الکترونی فلز مرکزی کمپلکس، از جمله مواردی است که در مطالعات بر آنها تأکید شده است [۵] با وجود آنکه از کشف و سنتز شیف بازها بیش از یک قرن می‌گذرد؛ ولی بررسی منابع بیانگر این واقعیت است که تحقیقات در زمینه سنتز شیف بازهای جدید از نوع متقارن و نامتقارن و نیز بررسی خواص آنها از اوایل دهه هفتاد تاکنون از شدت بیشتری برخوردار بوده است. شیف بازها به طور وسیعی در شیمی کوئوردیناسیون به کار گرفته می‌شوند؛ چرا که سنتز آنها فوق العاده سریع و راحت صورت می‌گیرد و خصوصیات فضایی و الکترونی آنها قابل کنترل و تنظیم است و از طرف دیگر این لیگاندها در حلال‌های متداول آلی، انحلال پذیرند یکی دیگر از دلایل کاربرد وسیع این ترکیبات در شیمی کوئوردیناسیون، این است که لیگاندهای شیف باز در حالت جامد، خصوصیات فوتوکرومیسم و ترموکرومیسم از خود نشان می‌دهند از طرف دیگر، کمپلکس‌های شیف بازها، کاربردهای بیولوژیکی گسترده‌ای دارند که از میان آنها میتوان به کاربرد آنها در درمان سرطان، به عنوان آنتی باکتری، به عنوان آنتی ویروس و به عنوان آنتی قارچ، اشاره کرد.

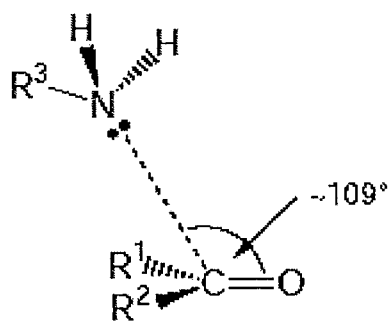
۳-۱) سنتز شیف بازها :

واکنش بین ترکیب کربونیلی و آمین، معمولاً با رفلاکس آنها در یک حلال مطلق (مانند اتانول) صورت می‌گیرد. آب حاصل از واکنش ممکن است باعث هیدرولیز شیف باز شود که این امر محدودیت زیادی ایجاد می‌کند؛ که در صورتی که شیف باز تشکیل شده اندکی ناپایدار باشد، بایستی آب حاصل از واکنش خارج گردد تا بتوان تعادل را به سمت رفت جا به جا کرد. [۳] برای تعدادی از واکنش‌ها، جهت گیری واکنش‌گرها نسبت به هم بسیار مهم است؛ تعدادی از این واکنش‌ها عبارتند است: واکنش افزایشی و SN_2 . در سایر موارد جهت گیری واکنش‌گرها، اهمیت چندانی ندارد؛ مانند: واکنش رادیکالی و SN_1 . مکانیسم تشکیل ایمین در زیر آمده است (شکل ۱-۶).



شکل ۶-۱ مکانیسم تشکیل ایمین [۳]

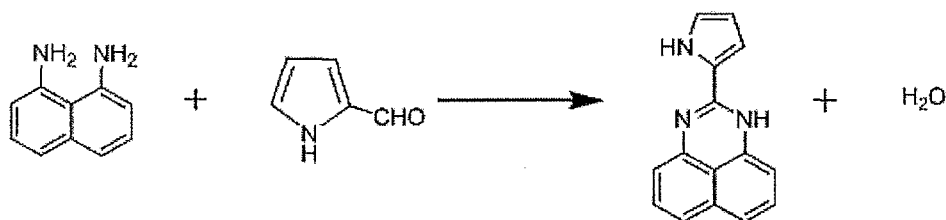
باید توجه داشت که در واکنش بین یک نوکلئوفیل و گروه کربونیل، هیبریداسیون اتم کربن از SP^2 به SP^3 تغییر می یابد؛ و این بدان معنی است که حمله نوکلئوفیل در زاویه تقریباً 109° درجه (زاویه tetrahedralی) نسبت به گروه کربونیل، صورت می گیرد (شکل ۷-۱).



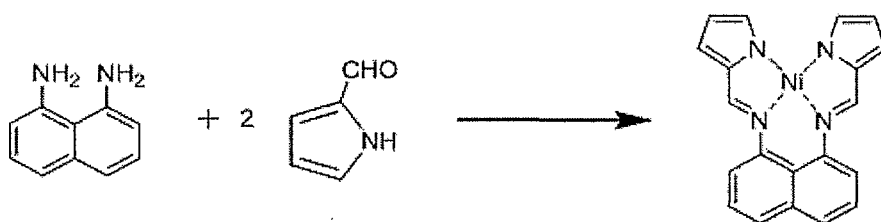
شکل ۷-۱ حمله نوکلئوفیل به گروه کربونیل [۳]

۱-۴) کاربردها و روش عمومی سنتز کمپلکسهای شیف باز:

دو روش عمومی، برای ساخت کمپلکس های شیف باز، استفاده می شوند. در روش اول، در ابتدا سیستم لیگاند ساخته و جداسازی می گردد؛ و سپس با یک فلز واکنش داده و کمپلکس تشکیل می شود. در روش دوم لیگاند جداسازی نشده؛ و واکنشهای تراکم و کمپکس سازی در یک فرآیند سنتزی توأم انجام می شوند. در حقیقت، لیگاندهایی وجود دارند که تنها در حضور یک یون فلزی تشکیل می شوند. در برخی از واکنشهای نوع اخیر، پنداشته می شود که یون فلز پیش از انجام واکنش تراکمی، با یک یا دو پیش ماده تشکیل کمپلکس می دهد؛ در نتیجه، یون فلزی تواند به عنوان جهت دهنده واکنش دهنده ها، عمل کرده و محصول واکنش را تعیین کند. مثالی از چنین واکنشی، در واکنش بین ۸،۱-دی آمینو نفتالن و پیرول-۲-آلدهید دیده می شود. در حالت عادی محصول واکنش آمین و آلدهید مذکور، یک هتروسیکل است (معادله ۱-۲)؛ در حالی که در حضور یونهای نیکل (II)، محصول دیگری به عنوان کمپلکس نیکل به دست می آید (معادله ۱-۳). [۶]



معادله ۱-۲ محصول واکنش تراکمی بین آمین و پیرول در غیاب نمک نیکل



معادله ۱-۳ محصول واکنش تراکمی بین آمین و پیرول در حضور نمک نیکل

۱-۴-۱) کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیست:

اپوکسیداسیون کاتالیزوری اولفین ها، موضوع جالب توجه و مورد توجه شیمی دان هاست. اپوکسیداسیون کاتالیزوری پیوند دوگانه کربن-کربن، اهمیت زیادی در شیمی آلی دارد؛ که این امر به دلیل کاربردهای گسترده و واکنشهای فضاگزين، حلقه گشایی و دیگر واکنش های مهم اپوکسید ها، در سنتز محصولات پر کاربرد می