٩٥٨٣٩

دانشگاه پیام نوراستان خراسان رضوی
مشهد–گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ دانشنامه کارشناسی ارشد شیمی(گرایش معدنی)

سنتز و مطالعهٔ کمپلکس‌های یون‌های فلزی Fe^{2+}، Co^{2+}، Ni^{2+}، Cu^{2+} و Zn^{2+} با لیگاند اورتو- فنیلن دی آمین

استاد راهنما:
دکتر محمد حکیمی

نگارش:
یحیی میرزائی سیس آباد

۱۳۸۷ /۲/ ۱۱

مرداد۱۳۸٦

۵۵۸۲۹

جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه پیام نور

تاریخ:
شماره: ۱۹۴۱/۲/۸۶
پیوست:

بسمه تعالی

تصویب نامه پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان : سنتز و مطالعهٔ کمپلکس‌های یون‌های فلزی Fe^{+2}،Co^{+2}،Ni^{+2}،Cu^{+2} و Zn^{+2} با لیگاند اورتو- فنیلن دی آمین که توسط آقای یحیی میرزائی سیس آباد دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی مرکز مشهد تهیه و به هیات داوران ارائه گردیده است مورد تایید می باشد.

تاریخ دفاع: ۸۶/۵/۳۰ نمره: ۱۸/۲۵ درجه ارزشیابی:

اعضای هیات داوران:

نام و نام خانوادگی	هیات داوران	مرتبه علمی	امضاء
۱- دکتر محمد حکیمی	استاد راهنما	استادیار	
۲- دکترعلیرضا اکبری	استاد داور	استادیار	
۳-دکتر عبد الحسین مسعودی	نماینده گروه آموزشی	استادیار	

رونوشت:
۱- امتحانات
۲- تحصیلات تکمیلی
۳- پرونده دانشجو
۴- دانشجو

سپاس خدای را که در سایه لطف و یاری اش قطره ای از دریای بیکران دانش نصیبم شد و شعاعی از آفتاب معرفت بر جانم تابید، تا با پشتوانه اش در راه تسکین آلام دردمندان توفیق یابم، امید است که چنین شود

تقدیم به

محضر مبارک حضرت ولی عصر(روحی لتراب مقدمه الفداء) و جدّ بزرگوارشان حضرت ثامن الحجج علی ابن موسی الرضا(علیه آلاف تحیه والثّناء) که توفیق زندگی در جوار مرقد مطهرش را نصیبم نمود.

تقدیم به

روح بلند وملکوتی امام راحل (ره) و شهدای عزیز

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

که در لحظه لحظه عمرم، همواره حامیانی دلسوز و گرمی بخش تلاشم بودند و با عشق و فداکاری خویش راهبر من هموار ساختند و اساتید جاودانه زندگی ام هستند.

تقدیم به پدر و مادر بزرگوار همسرم

مهربانانی که دلسوزانه در تمامی این مراحل یاری ام نمودند و وجودشان مایه دلگرمی و آرامش خاطر است.

تقدیم به همسر مهربانم

که وجود پر محبتش با هستی برابری می کند و با ایثار و همدلی خویش، عبور از ورطه سخت کار و دانش اندوزی را بر من آسان کرد.

و به فرزند دلبندم " **امیر حسین** " که وجودش گرمی بخش زندگی و سرچشمه پاکی و صفاست.

و به خواهر و برادران مهربانم، که وجودشان پشتوانه ای از عشق و محبت و مایه امید است.

و به خواهر و برادران همسرم، به پاس محبت های بی دریغشان

سپاس و تشکر از اساتید

بخاطر زحمات فراوانی که در گرد آوری این پایان نامه متحمل شدند و تشکر از اینکه افق جدیدی از در عرصه علم و دانش را به رویم گشودند.

برخود لازم می دانم از زحمات و راهنمایی های ارزندهٔ استاد ارجمندم جناب آقای "دکتر محمد حکیمی" تقدیر و تشکر نمایم، بی شکّ انجام این پروژه بدون راهنمایی های ایشان برایم میسّر نبود. همچنین تشکر می کنم از اساتید گرامی وارجمندم جناب آقای "دکتر علیرضا اکبری" که زحمت مطالعه و داوری را بعهده داشتند و جناب آقای "دکتر محمود دلاور" که توفیق کسب علم در مقطع کارشناسی ارشد را درمحضر ایشان داشتم.

در پایان از تمامی عزیزانی که در انجام این پروژه با اینجانب همکاری و مساعدت داشتند خصوصا" مدیریت محترم شرکت برهان دارو و آقای مهندس حسینی مسوول آزمایشگاههای شیمی دانشگاه تقدیر وتشکر می کنم .

الحمدلله رب العالمین

یحیی میرزائی سیس آباد

۱۳۸۶/۰۶/۱

فهرست مطالب

چکیده ..... الف

Abstract ..... ب

مقدمه ۱

فصل اول: ترکیبات ۱و۲و۴ تری آزول و انواع کمپلکس‌ها

ترکیبات هتروسیکل ٤

۱-۱- ۱و۲و٤- تری آزول ها ۷

۱-۱-۱- نامگذاری تری‌آزول‌ها ۷

۱-۱-۲- ساختار و خواص فیزیکی ۸

۱-۱-۳- روش‌های تهیهٔ مشتقات ۱، ۲، ٤- تری‌آزول ۱۳

۱-۱-٤- واکنش‌های ۱، ۲، ٤- تری‌آزول‌ها ۱۹

۱-۲- انواع کمپلکس ۱۹

۱-۳- انواع لیگاند ۲۰

۱-۳-۱- لیگاندهای دو دندانه ۲۱

۱-۳-۲- لیگاندهای سه دندانه ۲۲

۱-۳-۳- لیگاندهای چهار دندانه ۲۳

فصل دوم: کیلیت‌های دهندهٔ نیتروژن، شیمی کوئوردیناسیون و رشد بلور

۲-۱- هتروسیکل های نیتروژن دار ۲۵

۲-۱-۱- مشتق‌ها و کمپلکس‌های قابل تهیه ۲۷

۲-۱-۲- کوئوردینه شدن از طریق سه حلقه پیریدین ۳۰

۲-۱-۳- کوئوردینه شدن از طریق دو حلقه پیریدین و اتم نیتروژن آمین ۳۲

۲-۱-٤- کوئوردینه شدن از طریق یک حلقه پیریدین و اتم نیتروژن آمین ۳٤

۲-۱-۵- مشخصات طیف‌های UV و IR این نوع کمپلکس‌ها ۳۷

۲-۲- لیگاند ۲و ۲'- دی آمینو ٤ و ٤ '- بی‌تیازول ۳۸

۲-۳- شیمی کوئوردیناسیون مس (II) و روی (II) ٤۰

۲-٤- رشد بلورها ٤۱

۲-٤-۱- روش تبخیر حلال ٤۱

۲-٤-۱- روش تبخیر حلال ٤١
۲-٤-۲- سرد کردن ٤٢
۲-٤-۳- نفوذ ضدحلال ٤٣
۲-٤-٤- استفاده از لوله با شاخهٔ جانبی ٤٤
۲-٤-٥- الکترو کریستالیزاسیون ٤٥
۲-٥- بررسی طیف های مادون قرمز (IR) کمپلکس ها ٤٦
۲-٦- تعیین درصد فلز در کمپلکس ها ٤٧
۲-۷- بررسی طیف‌های الکترونی (UV-Vis) کمپلکس ها ٤٨

فصل سوم: بخش تجربی

مقدمه ٥١
۳-۱- تهیه لیگاند ها ٥٣
۳-۱-۱- لیگاند OPD ٥٣
۳-۱-۲- لیگاند DAMT ٥٣
۳-۲- روش تهیه کمپلکس ها ٥٣
۳-۲-۱- روش تهیه کمپلکس $[Fe(OPD)_2(H_2O)_2]Cl_2.4H2O$ ٥٣
۳-۲-۳- روش تهیه کمپلکس $[Co(OPD)_2(H_2O)_2](NO_3)_2.4H_2O$ ٥٤
۳-۲-٤- روش تهیه کمپلکس $[Ni(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2.2H_2O$ ٥٥
۳-۲-۲- روش تهیه کمپلکس $[Cu(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2.H_2O$ ٥٦
۳-۲-٥- روش تهیه کمپلکس $[Zn(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ٥٧
۳-۲-٦- روش تهیه کمپلکس $[Zn(DAMT)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ٥٨
۳-۳- تعیین هدایت مولی کمپلکس ها: ٥٩
۳-٤- تعیین درصد فلز در کمپلکس های تهیه شده : ٦١
۳-٥- مواد مورد استفاده : ٦٢
۳-٦- دستگاههای مورد استفاده ٦٢

فصل چهارم: بحث و بررسی نتایج

مقدمه ٦٥
٤-۱- لیگاند OPD ٦٦
٤-۱-۱- طیف FT -IR ترکیب OPD ٦٦
٤-۱-۲- طیف ^1H -NMR ترکیب OPD ٦٦
٤-۱-۳- طیف UV -Vis ترکیب OPD ٦٧

٤-٢- ليگاند DAMT ٦٨
٤-٢-١- طيف FT -IR تركيب DAMT ٦٨
٤-٢-٢- طيف ^{1}H-NMR ليگاندDAMT ٦٩
٤-٢-٣- طيف UV-Vis تركيبDAMT ٧٠
٤-٣- شناسايي كمپلكس $[Fe(OPD)_2(H_2O)_2]Cl_2 . 4H_2O$ ٧٠
٤-٣-١- طيف FT -IR كمپلكس $[Fe(OPD)_2(H_2O)_2]Cl_2 .4H_2O$ ٧٠
٤-٣-٢- طيف UV -Vis كمپلكس $[Fe(OPD)_2(H_2O)_2]Cl_2 .4H_2O$ ٧١
٤-٣-٣- تعيين هدايت مولي كمپلكس $[Fe(OPD)_2(H_2O)_2]Cl_2.4H_2O$ ٧١
٤-٣-٤- تعيين درصد آهن در كمپلكس$[Fe(OPD)_2(H_2O)_2]Cl_2.4H_2O$ ٧٢
٤-٤- شناسايي كمپلكس $[Co(OPD)_2(H_2O)_2] (NO_3)_2 .4 H_2O$ ٧٢
٤-٤-١- طيف FT – IR كمپلكس $[Co(OPD)_2 (H_2O)_2](NO_3)_2 .4H_2O$ ٧٣
٤-٤-٢- طيف UV -Vis كمپلكس $[Co(OPD)_2 (H_2O)_2](NO_3)_2 .4H_2O$ ٧٣
٤-٤-٣- تعيين هدايت مولي كمپلكس $[Co(OPD)_2 (H_2O)_2](NO_3)_2 .4H_2O$ ٧٤
٤-٤-٤- تعيين در صد كبالت در كمپلكس $[Co(OPD)_2 (H_2O)_2](NO_3)_2 .4H_2O$ ٧٤
٤-٥- شناسايي كمپلكس $[Ni(OPD)_2 (H_2O)_2] (OAc)_2 .2H_2O$ ٧٥
٤-٥-١- طيف FT – IR كمپلكس $[Ni(OPD)_2 (H_2O)_2] (OAc)_2.2H_2O$ ٧٥
٤-٥-٢- طيف UV -Vis كمپلكس $[Ni(OPD)_2 (H_2O)_2] (OAc)_2.2H_2O$ ٧٦
٤-٥-٣- تعيين هدايت مولي كمپلكس $[Ni(OPD)_2 (H_2O)_2](OAc)_2.2H_2O$ ٧٦
٤-٥-٤- تعيين درصد نيكل در كمپلكس $[Ni(OPD)_2 (H_2O)_2](OAc)_2.2H_2O$ ٧٧
٤-٦- شناسايي كمپلكس $[Cu(OPD)_2(H_2O)_2] (OAc)_2 . H_2O$ ٧٧
٤-٦-١- طيف FT-IR كمپلكس $[Cu(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2.H_2O$ ٧٨
٤-٦-٢- طيف UV-Vis كمپلكس $[Cu(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2.H_2O$ ٧٨
٤-٦-٣- تعيين هدايت مولي كمپلكس $[Cu(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2.H_2O$ ٧٩
٤-٦-٤- تعيين درصد مس در كمپلكس $[Cu(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2.H_2O$ ٧٩
٤-٧- شناسايي كمپلكس $[Zn(OPD)_2 (H_2O)_2] (OAc)_2$ ٨٠
٤-٧-١- طيف FT –IR كمپلكس $[Zn(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ٨٠
٤-٧-٢- طيف UV-Vis كمپلكس $[Zn(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ٨١
٤-٧-٢- تعيين هدايت مولي $[Zn(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ٨٢
٤-٧-٣- درصد روي در كمپلكس $[Zn(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ٨٢
٤-٧-٤- طيف ^{1}H-NMR كمپلكس $[Zn(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ٨٣
٤-٨- شناسايي كمپلكس $[Zn(DAMT)_2 (H_2O)_2](OAc)_2$ ٨٤

٤-٨-١- طیف FT-IR کمپلکس $[Zn(DAMT)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ٨٤
٤-٨-٢- طیف UV-Vis کمپلکس $[Zn(DAMT)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ٨٥
٤-٨-٣- تعیین هدایت مولی کمپلکس $[Zn(DAMT)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ٨٥
٤-٨-٤- طیف ^1H -NMR کمپلکس $[Zn(DAMT)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ٨٥
پیشنهاداتی برای تکمیل و ادامه پروژه : ٨٧

منابع ٨٨

بخش ضمائم

طیف های FT-IR

طیف FT -IR ترکیب OPD ٩٤
طیف FT -IR ترکیب DAMT ٩٥
طیف FT -IR کمپلکس $[Fe(OPD)_2(H_2O)_2]Cl_2.4H_2O$ ٩٦
طیف FT – IR کمپلکس $[Co(OPD)_2(H_2O)_2](NO_3)_2.4H_2O$ ٩٧
طیف FT – IR کمپلکس $[Ni(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2.2H_2O$ ٩٨
طیف FT-IR کمپلکس $[Cu(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2.H_2O$ ٩٩
طیف FT -IR کمپلکس $[Zn(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ١٠٠
طیف FT-IR کمپلکس $[Zn(DAMT)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ١٠١

طیف های UV-Vis

طیف UV -Vis ترکیب OPD ١٠٣
طیف UV-Vis ترکیب DAMT ١٠٤
طیف UV -Vis کمپلکس $[Fe(OPD)_2(H_2O)_2]Cl_2.4H_2O$ ١٠٥
طیف UV -Vis کمپلکس $[Co(OPD)_2(H_2O)_2](NO_3)_2.4H_2O$ ١٠٦
طیف UV -Vis کمپلکس $[Ni(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2.2H_2O$ ١٠٧
طیف UV-Vis کمپلکس $[Cu(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2.H_2O$ ١٠٨
طیف UV-Vis کمپلکس $[Zn(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ١٠٩
طیف UV-Vis کمپلکس $[Zn(DAMT)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ١١٠
طیف UV-Vis نمک فلزی $FeCl_2.4H_2O$ ١١١
طیف UV-Vis نمک فلزی $Co(NO_3)_2.6H_2O$ ١١٢

طیف UV-Vis نمک فلزی $Ni(OAc)_2.4H_2O$ ۱۱۳
طیف UV-Vis نمک فلزی $Cu(OAc)_2 .H_2O$ ۱۱٤
طیف UV-Vis نمک فلزی $Zn(OAc)_2.2H_2O$ ۱۱٥
طیف UV-Vis نمک CH_3COONa ۱۱٦

طیف های ^{1}H-NMR

طیف ^{1}H –NMR ترکیب OPD ۱۱۸
طیف ^{1}H–NMR کمپلکس $[Zn(OPD)_2(H_2O)_2](OAc)_2$ ۱۱۹
طیف ^{1}H-NMR ترکیبDAMT ۱۲۰
طیف ^{1}H –NMR کمپلکس $[Zn(DAMT)_2 (H_2O)_2](OAc)_2$ ۱۲۱

چکیده

o- فنیلن دی آمین (OPD) و۳و٤ دی آمینو - ٥ متیل - ۱و۲و٤ تری آزول هیدروکلراید (DAMT)، به علت داشتن اتمهای نیتروژن، در موقعیت‌های مناسب می‌توانند به عنوان لیگاندهای دو دندانه به کار رفته و با یون‌های فلزات واسطه کمپلکس تشکیل دهند. مطالعه بر روی کمپلکس‌های با گروه های دهندهٔ نیتروژن، نقش و اهمیت آنها را در صنعت، پزشکی و کشاورزی نشان داده است. در این پایان نامه، بررسی و مطالعه در زمینه سنتز و شناسایی کمپلکس‌هایی از یون‌های فلزات واسطهٔ آهن(II)، کبالت(II)، نیکل(II)، مس(II) و روی(II) با ترکیب *o*- فنیلن دی آمین صورت گرفته است. همچنین سنتز و شناسایی کمپلکس روی (II) با ترکیب ۳و٤ دی آمینو - ٥ متیل - ۱و۲و٤ تری آزول هیدروکلراید انجام شده است. فرمول عمومی کمپلکس های تهیه شده بصورت $[M(L)_2(H2O)_2](X)_2.yH_2O$ می باشد.($X=OAc^-, NO_3^-, Cl^-$)

سنتز این کمپلکس ها از طریق واکنش لیگاندهای OPD و DAMT با نمک های فلزی آهن(II)، کبالت(II)، نیکل(II)، مس(II) و روی(II) در محیط های اتانول و متانول انجام شده است.

برای شناسایی کمپلکس های سنتز شده از روش های طیف سنجی الکترونی، مادون قرمز، رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن و روش های هدایت سنجی و تعیین درصد فلز استفاده شده است. با توجه به نتایج حاصل از طیف سنجی الکترونی و تغییرات ایجاد شده در محل و شدت پیک های لیگاند و کمپلکس انتقالات الکترونی مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی طیف های مادون قرمز کمپلکس ها و حضور نوارهای جذبی مربوط به لیگاند درآنها وهمچنین بررسی داده های مربوط به هدایت سنجی وتعیین درصد فلز،تشکیل کمپلکس را تایید کرده است. همچنین طیف های های رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن در کمپلکس های روی تشکیل کمپلکس را به خوبی تایید کرده است.

کلمات کلیدی : سنتز، کمپلکس، *o*- فنیلن دی آمین (OPD) و عناصر واسطه

Abstract:

O-phenylenediamine(OPD) and 3,4-diamino-5-methyl-1,2,4 triazol hydrochloride (DAMT) act as bidentate ligand and forms complexes with Transition metals ions because they have Nitrojen donor atoms on Appropriate positions. studies Show the importance of these complexes with nitrogen groaps in the industry, medicine and agriculture.

In this project , the studies was done on synthesis and verifying of some transition metal complexes as Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with OPD. complex of zn(II) with 3,4-diamino-5-methyl-1,2,4 triazol was synthesiesed an identified too.The general formula for this complexs is $[M(L)_2(H_2O)_2](X)_2.y(H_2O)$ ($X:OAC^-, NO_3^-, Cl^-$).

The synthesis of these complexes has been done via reaction between OPD and DAMT ligands with metallic salts of Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) in methanolic or ethanolic environment.

For identification of the synthesized complexes methods such as electronic spectrometry, FT-IR spectrometry, ^{1}H-NMR spectrometry, conductomety, atomic absorption spectrometry were used. with regard of electronic spectroscopy and the changes in place and intensity of complexes and ligand peaks electronic transition were studied. On the other hand Observing the FT-IR spectrums of the complexes and presence absorbing bonds related to ligands and evaluating the data related to conductometry and atomic absorption hass been proved the Ligand ratio and formation of the complexes too.

^{1}H-NMR spectrums of Zinc Complexes has been proved the ligands ratio and formation of these complexes very good.

Key words: synthesis, OPD, complex, o-phenylendiamine and transition metals

مقدمه

تازه‌های علمی در رشته‌های مختلف، چشم اندازهای جدیدی را برای محققین بوجود آورده و ادامه تحقیقات را برای آن‌ها آسان تر نموده است.

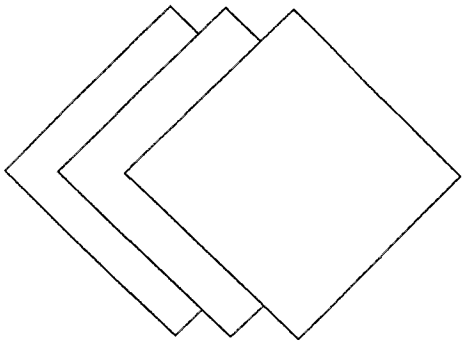
صنایع شیمیایی و به ویژه تحقیقات شیمی در جوامع صنعتی بسیار مورد توجه می‌باشند. نخستین مرحله در این تحقیقات، انجام واکنش‌های شیمیایی و بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی محصولات و یا تعیین حد واسطها می‌باشد. در این میان، عناصر واسطه با ایجاد ترکیبات متنوع همواره مورد نظر بوده و به خصوص در صنعت، پزشکی و کشاورزی مورد توجه قرار می‌گیرند.

امروزه کاربرد ترکیبات فلزی در صنعت یک امر انکارناپذیر بوده و هر گونه اطلاعاتی که به کاربرد بیشتر ترکیبات فلزی کمک کند، مورد توجه قرار می‌گیرد. ازجمله این کاربردها، این ترکیبات می توانند در پزشکی و کشاورزی کاربرد داشته باشند، دسته ای از این ترکیبات، ترکیبات فلزی مشتقات تری آزول می باشد[۱] که تحقیقات مختلف بر روی آن‌ها در حال انجام است و مشخص شده که برخی از این ترکیبات به ویژه مشتقات ترکیب *o*-فنیلن دی آمین (OPD) و ترکیب ۳و٤ دی آمینو-۵ متیل - ۱و۲و٤ تری آزول هیدروکلراید(DAMT) دارای خواص دارویی ضدتوموری می‌باشند[۱]. این دو ترکیب به علت داشتن اتم‌های نیتروژن، در موقعیت‌های مناسب برای کوئوردیناسیون می‌توانند به عنوان لیگاندهای دو دندانه به کار رفته و با

فلزات واسطه کمپلکس تشکیل دهند. مطالعه بر روی این کمپلکس‌ها می‌تواند از نظر صنعتی، پزشکی و کشاورزی اهمیت داشته باشد. در این پایان نامه، بررسی و تحقیق در زمینه تهیه و شناسایی کمپلکس‌هایی از یون‌های دوظرفیتی فلزات واسطه از جمله آهن، کبالت، نیکل، مس و روی با ترکیب OPD صورت گرفته است. همچنین کمپلکس روی(II) با لیگاند DAMT سنتز و شناسایی شده است.

فصل اول

ترکیبات ۱و۲و۴ تری آزول و انواع کمپلکس‌ها

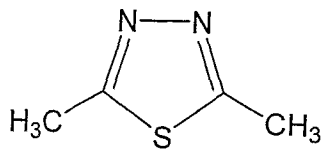


ترکیبات هتروسیکل

درترکیبات هتروسیکل حلقه کربنی دارای یک یا چند اتم ناجورمی باشد، شیمی کوئوردیناسیون ترکیبات هتروسیکل به موازات سایر شاخه‌های شیمی در قرن حاضر از توسعه قابل ملاحظه‌ای برخوردار بوده است و سالانه تعداد زیادی مقاله‌های علمی و کاربردی راجع به این ترکیبات منتشر می‌گردد. گستردگی و اهمیت والای ترکیبات هتروسیکل باعث شده تا برخی از تحقیقات انجام شده در شیمی و زیست شیمی به نحوی با آنها در ارتباط باشد. در ساختار ترکیبات هتروسیکل معمولی، بیشتر عناصر نیتروژن، اکسیژن و گوگرد به عنوان اتم ناجور وجود دارند و همانطور که می‌دانیم این عناصر به خوبی می‌توانند به عنوان باز لوئیس عمل کرده و زوج الکترون غیرپیوندی خود را در اختیار یک اسید لوییس (مانند یون‌های فلزات واسطه) قرار دهند. اگر اسید لوییس یک یون فلز واسطه باشد، محصول واکنش یک کمپلکس خواهد بود. نمونه‌های زیادی از این کمپلکس‌ها در طبیعت وجود دارند که هر یک نقش بسزایی در حیات موجودات زنده ایفا می‌کنند. یکی از این کمپلکس‌ها محصول واکنش پورفیرین و آهن، ترکیب معروف هیامین است و کلروفیل هم کمپلکسی از منیزیم با یکی از مشتقات پورفیرین است که در سنتز فتوشیمیایی و انتقال اکسیژن و دی‌اکسیدکربن در گیاهان نقش اساسی دارد. مثال دیگر از مشتقات پورفیرین‌ها رنگدانه قرمز موجود در خون پستانداران است. در هِم، یون آهن توسط

چهار اتم نیتروژن کوئوردینه می‌شود و می‌تواند مولکول اکسیژن را در موقعیت خالی خود جذب کند[۲].

هتروسیکل‌هایی که دارای چند موضع برای اتصال به فلز می‌باشند، بصورت لیگاندهای چند دندانه عمل می‌کنند. به عنوان نمونه می‌توان لیگاند ۲و۵- دی متیل - ۱و۳و٤- تیادیازول را در نظر گرفت که دارای دو اتم نیتروژن و یک گوگرد درون حلقه می‌باشد(شکل ۱-۱). هر سه این اتم‌ها قابلیت اتصال به فلز را دارند ولی بسته به نوع فلز مرکزی موضع کوئوردیناسیون تغییر می‌کند.

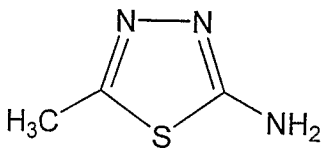


شکل ۱-۱ : ۲و۵- دی متیل -۱و۳و٤- تیادیازول

اگر این لگاند با Cu(I) وارد واکنش شود، یک کمپلکس چهار وجهی ایجاد می شود که در آن لیگاند از طریق نیتروژن حلقه و به صورت تک دندانه به فلز کوئوردینه می‌شود. درحالی که همین لیگاند درحضور Ag(I) می‌تواند علاوه بر نیتروژن حلقه، از گوگرد حلقه هم به عنوان موضع کوئوردیناسیون استفاده کند[۳].

اگر در ترکیب فوق (شکل ۱-۱) بجای یکی از گروه های متیل، یک گروه آمینی وجود داشته باشد دراین صورت گروه آمینی با نیتروژن حلقه به رقابت می پردازد.

در این مورد قدرت کوئوردیناسیون این دو نوع اتم نیتروژن به یکدیگر نزدیک است به طوری که یک عامل نسبتاً کم اهمیت می‌تواند موضع کوئوردیناسیون را تغییر دهد. با در نظر گرفتن ترکیب ۲- آمینو -۵- متیل -۱و۳و٤- تیادیازول (شکل ۱-۲)، مشاهده می‌شود که حتی با یک نوع فلز می‌توان چند نوع کوئوردیناسیون داشت [٤].



شکل ۱-۲ : ۲- آمینو -۵- متیل -۱و۳و٤- تیادیازول

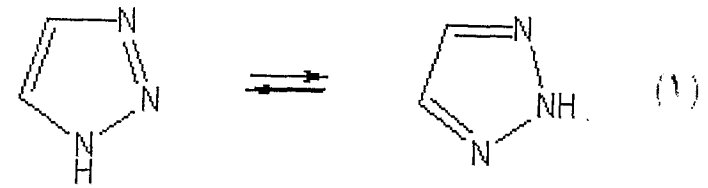
یک سری از کمپلکس‌های ساخته شده از این لیگاند با مس به صورت CuL_3X می‌باشد که در آن L لیگاند و X یک اتم هالوژن است[٤]. ساختار تمام این کمپلکس‌ها چهار وجهی است. اگر اتم هالوژن کلر باشد، لیگاند فقط از موضع نیتروژن آمینی به فلز کوئوردینه می‌شود. اگر اتم هالوژن برم باشد، علاوه بر نیتروژن آمینی یکی از نیتروژن‌های حلقه هم در کوئوردیناسیون شرکت می‌کند، حال اگر ید را به عنوان هالوژن انتخاب کنیم، لیگاند از هر سه اتم نیتروژن برای کوئوردیناسیون استفاده می‌کند[٤].

۱-۱- ۱و۲و۴- تری آزول ها

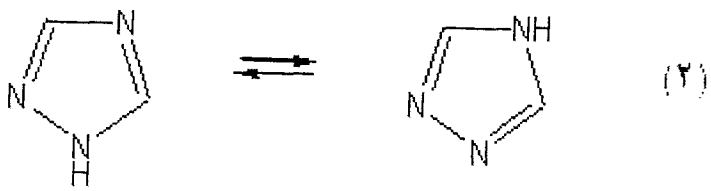
سیستم‌های حلقوی ۵ عضوی[1] شامل ۳ اتم نیتروژن، دستهٔ جالبی از ترکیبات می‌باشند که تری‌آزول نامیده می‌شوند.

۱-۱-۱- نامگذاری تری‌آزول‌ها

تری‌آزول‌ها به دو صورت (۱) و (۲) وجود دارند. تری‌آزول‌های (۱) را ۱، ۲، ۳- تری آزول و یا تری آزول نامتقارن و تری‌آزول‌های (۲) را ۱، ۲، ٤- تری‌آزول، و یا تری‌آزول متقارن می‌نامند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود هر یک از تری‌آزول‌های (۱) و (۲) به صورت دو توتومر وجود دارند[۵].



(۱)

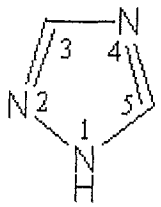


(۲)

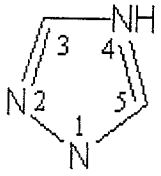
در سال ۱۸۸۹ آندرئوسی[1]، این سیستم حلقوی را به عنوان عضوی از یک دسته ترکیبات مشابه پیرول در نظر گرفت و آن را پیرودی آزول نام نهاد. اما این نظریه رد شد و نام تری‌آزول مورد قبول همگان قرار گرفت[۶-۷].

1- Andreocci

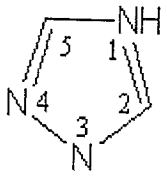
شماره‌گذاری در روی حلقهٔ تری‌آزول به روش‌های مختلفی صورت می‌گیرد. شکل‌های (۳)، (۴) و (۵) سه روش برای شماره‌گذاری را نشان می‌دهد که به ترتیب با نام‌های ۱، ۲، ٤- تری‌آزول، ٤، ۱، ۲- تری‌آزول و ۱، ۳، ٤- تری‌آزول مشخص می‌شوند[۸-۷].



(۳)



(۴)



(۵)

۱-۱-۲- ساختار و خواص فیزیکی

ساختار قابل قبول برای ۱، ۲، ٤- تری‌آزول‌ها باید بتواند طبیعت آمفوتری، تحرک اتم هیدروژن ایمینی، پایداری زیاد و آروماتیک بودن آن را توجیه نماید. نقطهٔ جوش ۱، ۲، ٤- تری‌آزول(۲٦۰°C) در مقایسه با فوران و پیرول بسیار بالاست، در صورتی که اختلاف کمی در وزن‌های مولکولی آن‌ها وجود دارد. قرار گرفتن گروه متیل در موقعیت شمارهٔ ۱، نقطهٔ جوش را ۸۲°C کاهش می‌دهد، ولی با قرار گرفتن گروه متیل در موقعیت شمارهٔ ۳، نقطهٔ جوش تغییر زیادی نمی‌کند. تأثیر استخلاف روی نیتروژن بر نقطهٔ ذوب بسیار زیاد می‌باشد، مثلاً" نقطهٔ ذوب ۱- متیل -۱، ۲، ٤- 1H- تری‌آزول نسبت به ۱، ۲، ٤- تری‌آزول حدود ۱۰۰°C کمتر است، در حالی که نقطهٔ ذوب ۳- متیل - ۱، ۲، ٤- تری‌آزول با ۱، ۲، ٤- تری‌آزول اختلاف زیادی ندارد. مقادیر عددی