





دانشگاه تبریز  
دانشکده شیمی  
گروه شیمی معدنی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های کبالت (II)، مس (II) و روی (II) با  
ماکروسیکل‌های آزاکراون شامل یک عامل الکلی آویزان

استاد راهنما

دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی

استاد مشاور

دکتر علی اکبر خاندان

پژوهشگر

موسی علیزاده

اسفند ۸۶

نام خانوادگی دانشجو: علیزاده	نام: موسی
عنوان پایاننامه: سنتز و شناسایی کمپلکس‌های کبالت (II)، مس (II) و روی (II) با ماکروسیکل‌های آزاکرون شامل یک عامل الکلی آویزان	
استاد راهنما: دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی استاد مشاور: دکتر علی اکبر خاندان	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	دانشکده: شیمی
تاریخ فارغ‌التحصیلی: ۸۶/۱۲/۱۴	تعداد صفحه: ۱۷۰
کلید واژه‌ها: ماکروسیکل‌های آزاکرونی، کمپلکس کبالت (II)، کمپلکس مس (II)، کمپلکس روی (II)، ولتامتری چرخه‌ای، هدایت‌سنجی، طیف‌های الکترونی و کریستالوگرافی	
<p><b>چکیده</b></p> <p>در این کار پژوهشی هدف سنتز و شناسایی کمپلکس‌هایی از لیگاندهای ماکروسیکل می‌باشد. در راستای این هدف لیگاندهای ماکروسیکل <math>L^1</math>، <math>L^2</math> و <math>L^3</math> با اتم‌های دهنده <math>N_2O_3</math> و <math>N_3O_3</math> و اندازه حلقه‌ای متفاوت ۱۵، ۱۶ و ۱۸ عضوی از تراکم دی‌آلدئید ۲- [۳- (۲- فرمیل فنوکسی) -۲- هیدروکسی پروپوکسی] بنزآلدئید و دی‌آمین‌های ۱ و ۳- دی‌آمینوپروپان، ۱ و ۲ دی‌آمین پروپان و دی‌اتیلن تری‌آمین و احیاء متعاقب پیوند شیف- باز آنها با سدیم‌بور‌هیدرید سنتز شدند.</p> <p>برای شناسایی لیگاندهای سنتز شده از تکنیک‌های مختلف طیف‌سنجی از جمله: FT-IR، <math>^{13}C</math> NMR، <math>^1H</math> NMR (آنالیز عنصری) و کریستالوگرافی اشعه X- استفاده شده است. در ضمن این لیگاندها با تکنیک‌های طیف‌سنجی الکترونی (UV-Vis) و ولتامتری چرخه‌ای (CV) نیز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.</p> <p>برای شناسایی کمپلکس‌های سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های مختلف از جمله: FT-IR، CHNS (آنالیز عنصری)، هدایت‌سنجی (<math>\Lambda_m</math>)، جذب الکترونی (UV-Vis)، ولتامتری چرخه‌ای (CV) و کریستالوگرافی اشعه X- نیز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.</p>	

## ادامه چکیده

ساختار  $L^1 2HCl$  شامل یک مولکول دی پروتونه از لیگاند ماکروسیکل و دو آنیون کلرید می باشد و هر دو اتم نیتروژن پذیرنده پروتون هستند. کنفورماسیون برای این ماکروسیکل بیانگر این واقعیت است که واحدهای  $N_2O_2$  مسطح نیستند و توسط اتم های کلر از حالت مسطح انحراف دارند.

در ساختار کمپلکس های  $[CuL^1Cl_2]_2 \cdot 2CH_3OH$  و  $[CuL^2Cl_2]_2$  بجای قرار گرفتن کاتیون در مرکز حفره و ایجاد کئوردیناسیون درون حلقه ماکروسیکل، کئوردیناسیونی خارج از حلقه بین کاتیون مس، لیگاند ماکروسیکلی و دو کلر پل شده یک کمپلکس دوهسته ای متقارن شکل گرفته است.

ساختار  $[CuL^3Cl_2]$  شامل یک مولکول کمپلکس از لیگاند ماکروسیکل است که با یون مس (II) کوئوردینه شده است. فضای کئوردیناسیونی یک هرم مربعی منحرف شده با سه اتم نیتروژن ماکروسیکل و یک کلر است که در استوایی قرار گرفته اند و یک اتم کلر نیز. موقعیت محوری را اشغال کرده است.

در ساختار  $[CoL^3 \cdot CoCl_3] \cdot CH_3OH$  حضور دو یون کبالت را در مولکول کمپلکس آشکار می کند. اتمهای  $Co_2$  دارای کئوردیناسیون تتراهدرال می باشند و با سه یون کلرید در قسمت خارجی شکل می گیرند.

## بخش اول

## بررسی منابع

۱-۱	مقدمه	۱
۲-۱	زمینه تاریخی شیف بازها	۲
۳-۱	احیای شیف باز	۳
۴-۱	لیگاندهای ماکروسیکل	۳
۱-۴-۱	اهمیت بیولوژیکی و کاربردی ماکروسیکل ها و کمپلکس های آنها	۴
۲-۴-۱	سنتز لیگانهای ماکروسیکل	۷
۳-۴-۱	انواع لیگاندهای ماکروسیکل معروف	۱۳
۱-۳-۴-۱	لیگاندهای ماکروسیکلی با دهندهای N (پلی آزا)	۱۳
۲-۳-۴-۱	لیگاندهای ماکروسیکلی با دهندهای N,O (آزاکرون)	۱۵
۱-۲-۳-۴-۱	سنتز ماکروسیکل های آزاکراون	۱۵
۳-۳-۴-۱	لیگاندهای ماکروسیکلی با دهندهای O (کرون اتر)	۱۹
۴-۳-۴-۱	لیگاندهای ماکروسیکل کالیکس آرن	۲۰
۵-۱	هدف پروژه	۲۳

## بخش دوم

## مواد و روش ها

۱-۲	دستگاهها و تجهیزات بکاربرده شده	۲۴
۲-۲	مواد شیمیایی و حلالهای استفاده شده	۲۵
۳-۲	سنتز مواد	۲۶
۱-۳-۲	سنتز ۲- [ ۳- ( ۲- فورمیل فنوکسی ) - ۲- هیدروکسی ] بنزالدهید	۲۶

۲۸.....	ستتزر لیگاندها.....	۲-۳-۲
۲۸.....	ستتزر لیگاندها $L^1$ .....	۱-۲-۳-۲
۳۰.....	ستتزر لیگاندها $L^2$ .....	۲-۲-۳-۲
۳۲.....	ستتزر لیگاندها $L^3$ .....	۳-۲-۳-۲
۳۲.....	ستتزر کمپلکس ها.....	۳-۳-۲
۳۳.....	ستتزر کمپلکس $CuL^1Cl_2$ .....	۱-۳-۳-۲
۳۴.....	ستتزر کمپلکس $CoL^1Cl_2$ .....	۱-۳-۳-۲
۳۶.....	ستتزر کمپلکس $ZnL^1Cl_2$ .....	۱-۳-۳-۲
۳۷.....	ستتزر کمپلکس $[CuL^2Cl_2]_2$ .....	۱-۳-۳-۲
۳۸.....	ستتزر کمپلکس $CoL^2Cl_2$ .....	۱-۳-۳-۲
۳۹.....	ستتزر کمپلکس $ZnL^2Cl_2$ .....	۱-۳-۳-۲
۴۰.....	ستتزر کمپلکس $[CuL^3Cl_2]$ .....	۱-۳-۳-۲
۴۱.....	ستتزر کمپلکس $[CoL^3CoCl_3]$ .....	۱-۳-۳-۲
۴۲.....	ستتزر کمپلکس $ZnL^3Cl_2$ .....	۱-۳-۳-۲

## بخش سوم

## نتایج و بحث

۴۳.....	شناسایی دی آلدئید.....	۱-۳
۴۶.....	شناسایی لیگاندهای ماکروسیکلی $L^3, L^2, L^1$ .....	۲-۳
۴۷.....	شناسایی لیگاندها ماکروسیکل $L^1$ .....	۱-۲-۳
۵۰.....	شناسایی لیگاندها ماکروسیکل $L^2$ .....	۲-۲-۳
۵۴.....	شناسایی لیگاندها ماکروسیکل $L^3$ .....	۳-۲-۳
۵۶.....	شناسایی کمپلکس ها.....	۳-۳
۵۶.....	شناسایی کمپلکس های مس (II).....	۱-۳-۳

۵۶.....	شناسایی کمپلکس $\text{CuL}^1\text{Cl}_2$	۱-۱-۳-۳
۵۹.....	شناسایی کمپلکس $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$	۲-۱-۳-۳
۶۱.....	شناسایی کمپلکس $[\text{CuL}^3\text{Cl}_2]$	۳-۱-۳-۳
۶۳.....	شناسایی کمپلکس‌های کبالت (II)	۲-۳-۳
۶۳.....	شناسایی کمپلکس $\text{CoL}^1\text{Cl}_2$	۱-۲-۳-۳
۶۵.....	شناسایی کمپلکس $\text{CoL}^2\text{Cl}_2$	۲-۲-۳-۳
۶۷.....	شناسایی کمپلکس $[\text{CoL}^3\text{CoCl}_3]$	۳-۲-۳-۳
۶۹.....	شناسایی کمپلکس‌های روی (II)	۳-۳-۳
۶۹.....	شناسایی کمپلکس $\text{ZnL}^1\text{Cl}_2$	۱-۳-۳-۳
۷۱.....	شناسایی کمپلکس $\text{ZnL}^2\text{Cl}_2$	۲-۳-۳-۳
۷۳.....	شناسایی کمپلکس $\text{ZnL}^3\text{ZnCl}_3$	۳-۳-۳-۳
۷۵.....	مطالعات هدایت سنجی کمپلکس‌ها.....	۴-۳
۷۶.....	بررسی طیف‌های الکترونی.....	۵-۳
۷۷.....	بررسی طیف‌های جذب الکترونی لیگاندهای $L^3$ و $L^2$ ، $L^1$	۱-۵-۳
۷۹.....	بررسی طیف‌های الکترونی کمپلکس‌ها.....	۲-۵-۳
۷۹.....	بررسی طیف الکترونی کمپلکس‌های مس (II) در ناحیه مرئی و فرابنفش.....	۱-۲-۵-۳
۸۴.....	بررسی طیف الکترونی کمپلکس‌های کبالت (II) در ناحیه مرئی و فرابنفش.....	۲-۲-۵-۳
۸۸.....	بررسی خاصیت ترموکرومیک کمپلکس $[\text{CoL}^2\text{Cl}_2]$ با استفاده از جذب در ناحیه Vis	۳-۵-۳
۸۹.....	بررسی ساختمان بلوری تعدادی از لیگاندها و کمپلکس‌ها.....	۶-۳
۸۹.....	بررسی ساختار مولکولی و کریستالی نمک لیگاند $L^1.HCl$	۱-۶-۳
۱۰۲.....	بررسی ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$	۲-۶-۳
۱۱۲.....	بررسی ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$	۳-۶-۳
۱۲۳.....	بررسی ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس $[\text{CuL}^3\text{Cl}_2]$	۴-۶-۳
۱۳۲.....	بررسی ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس $(\text{CoL}^3\text{Cl}_2)$	۵-۶-۳
۱۴۸.....	مطالعات الکتروشیمیایی.....	۷-۳
۱۴۹.....	بررسی ولتامتری چرخه‌ای لیگاندهای ماکروسیکل ، $L^1$ ، $L^2$ و $L^3$	۱-۴-۳
۱۵۱.....	بررسی ولتامتری چرخه‌ای کمپلکس‌ها.....	۲-۴-۳

---

۱۵۱.....	[CuL <sup>1</sup> Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> کمپلکس چرخه‌ای	بررسی ولتامتری	۲-۴-۳
۱۵۴.....	[CuL <sup>2</sup> Cl <sub>2</sub> ] کمپلکس	بررسی ولتامتری	۲-۴-۳
۱۵۶.....	[CuL <sup>3</sup> Cl <sub>2</sub> ] کمپلکس	بررسی ولتامتری	۲-۴-۳
۱۵۹.....	CoL <sup>1</sup> Cl <sub>2</sub> کمپلکس	بررسی ولتامتری	۲-۴-۳
۱۶۰.....	CoL <sup>2</sup> Cl <sub>2</sub> کمپلکس	بررسی ولتامتری	۲-۴-۳
۱۶۱.....	[CoL <sup>3</sup> CoCl <sub>3</sub> ] کمپلکس	بررسی ولتامتری	۲-۴-۳
۱۶۳.....	نتیجه‌گیری		۸-۳
۱۶۴.....	پیشنهادات		۹-۳

## بخش اول

- شکل (۱-۱) ساختار نخستین کمپلکس شیف باز سنتز شده..... ۱
- شکل (۲-۱) ساختار نخستین کمپلکس بتاکتوآمین سنتز شده..... ۲
- شکل (۳-۱) بنیان گذاران ماکروسیکل..... ۸
- شکل (۴-۱) تشکیل لیگاند ماکروسیکل با روش رقت مناسب..... ۱۰
- شکل (۵-۱) تعدادی از لیگاندهای ماکروسیکلی سنتز شده با روش رقت مناسب..... ۱۱
- شکل (۶-۱) ماکروسیکل آزاد..... ۱۲
- شکل (۷-۱) ترتیب پایداری لیگاندهای پلی آزا..... ۱۳
- شکل (۸-۱) تعدادی از لیگاندهای ماکروسیکلی پلی آزا..... ۱۴
- شکل (۹-۱) اترتاجی دارای بازوهای آویزان فنلی..... ۱۵
- شکل (۱۰-۱) تعدادی از لیگاندهای ماکروسیکل آزاکرون..... ۱۸
- شکل (۱۱-۱) تعدادی از لیگاندهای ماکروسیکلی کرون اتر..... ۱۹
- شکل (۱۲-۱) تعدادی از لیگاندهای ماکروسیکل کالیکس آرن..... ۲۱
- شکل (۱۳-۱) کاربردهای گلیکوکالیکس آرن ها در بیونانوتکنولوژی..... ۲۲
- شمای (۱-۱) تغییر حفره برای دربرگیری بهتر یون فلزی..... ۷
- شمای (۲-۱) لیگاند ماکروسیکل با روش رقت بی نهایت..... ۹
- شمای (۳-۱) سنتز ماکروسیکل کراون-فرمازان با استفاده از تکنیک (RCM)..... ۱۶
- شمای (۴-۱) سنتز ماکروسیکل آزاکراون سولفونامید با استفاده از تکنیک (RCM)..... ۱۷
- شمای (۵-۱) مراحل سنتز باکلیت..... ۲۰
- شمای (۶-۱) مراحل سنتز دی آلدئید، لیگاندهای ماکروسیکل و کمپلکس های آنها..... ۲۳

## بخش دوم

صفحه

عنوان

۳۲.....	شمای (۱-۲) سنتز دی آلدئید، D
۳۳.....	شمای (۲-۲) ساختار لیگاندهای $L^1$ ، $L^2$ و $L^3$
۳۴.....	شمای (۳-۲) سنتز لیگاند ماکروسیکل $L^1$
۳۶.....	شمای (۴-۲) سنتز لیگاند ماکروسیکل $L^2$
۳۷.....	شمای (۵-۱) سنتز لیگاند ماکروسیکل $L^3$
۳۸.....	شمای (۶-۲) سنتز کمپلکس ها

## بخش سوم

۴۶.....	شکل (۱-۳) طیف FT-IR دی آلدئید D
۴۸.....	شکل (۲-۳) طیف FT-IR لیگاند $L^1$
۴۹.....	شکل (۳-۳) طیف FT-IR لیگاند $L^1$ با طیف FT-IR دی آلدئید D
۵۱.....	شکل (۴-۳) طیف FT-IR لیگاند $L^2$
۵۲.....	شکل (۵-۳) طیف FT-IR لیگاند $L^2$ با طیف FT-IR دی آلدئید D
۵۳.....	شکل (۶-۳) طیف $^1H$ NMR لیگاند $L^2$ در حلال $CDCl_3$ در دمای اتاق
۵۵.....	شکل (۷-۳) طیف FT-IR لیگاند $L^3$
۵۵.....	شکل (۸-۳) طیف FT-IR لیگاند $L^3$ با طیف FT-IR دی آلدئید D
۵۸.....	شکل (۹-۳) طیف FT-IR کمپلکس $[CuL^1Cl_2]_2$
۵۸.....	شکل (۱۰-۳) طیف FT-IR کمپلکس $[CuL^1Cl_2]_2$ با طیف FT-IR لیگاند $L^1$
۶۰.....	شکل (۱۱-۳) طیف FT-IR کمپلکس $[CuL^2Cl_2]_2$
۶۲.....	شکل (۱۲-۳) طیف FT-IR کمپلکس $[CuL^3Cl_2]$
۶۴.....	شکل (۱۳-۳) طیف FT-IR کمپلکس $CoL^1Cl_2$
۶۴.....	شکل (۱۴-۳) طیف FT-IR کمپلکس $CoL^1Cl_2$ با طیف FT-IR لیگاند $L^1$
۶۶.....	شکل (۱۵-۳) طیف FT-IR کمپلکس $CoL^2Cl_2$

- شکل (۳-۱۶) طیف FT-IR کمپلکس  $[CoL^3CoCl_3]$  ..... ۶۸
- شکل (۳-۱۷) طیف FT-IR کمپلکس  $ZnL^1Cl_2$  ..... ۷۰
- شکل (۳-۱۸) طیف FT-IR کمپلکس  $ZnL^1Cl_2$  با طیف FT-IR لیگاند  $L^1$  ..... ۷۰
- شکل (۳-۱۹) طیف FT-IR کمپلکس  $ZnL^2Cl_2$  ..... ۷۲
- شکل (۳-۲۰) طیف FT-IR کمپلکس  $ZnL^2Cl_2$  با طیف FT-IR لیگاند  $L^2$  ..... ۷۲
- شکل (۳-۲۱) طیف FT-IR کمپلکس  $ZnL^3ZnCl_3$  ..... ۷۴
- شکل (۳-۲۲) طیف جذب الکترونی لیگاند  $L^1$  در حلال متانول ..... ۷۷
- شکل (۳-۲۳) طیف جذب الکترونی لیگاند  $L^2$  در حلال متانول ..... ۷۸
- شکل (۳-۲۴) طیف الکترونی لیگاند  $L^3$  در حلال متانول ..... ۷۸
- شکل (۳-۲۵) طیف‌های جذب الکترونی کمپلکس  $[CuL^1Cl_2]_2$  ..... ۸۱
- شکل (۳-۲۶) طیف‌های جذب الکترونی کمپلکس  $[CuL^2Cl_2]_2$  ..... ۸۲
- شکل (۳-۲۷) طیف‌های جذب الکترونی کمپلکس  $[CuL^3Cl_2]$  ..... ۸۳
- شکل (۳-۲۸) طیف‌های جذب الکترونی کمپلکس  $CoL^1Cl_2$  ..... ۸۵
- شکل (۳-۲۹) طیف‌های جذب الکترونی کمپلکس  $CoL^2Cl_2$  ..... ۸۶
- شکل (۳-۳۰) طیف جذب الکترونی کمپلکس  $[CoL^3CoCl_3]$  ..... ۸۷
- شکل (۳-۳۱) طیف‌های جذب الکترونی کمپلکس  $CoL^2Cl_2$  در حلال متانول ..... ۸۸
- شکل (۳-۳۲) نمایش ORTEP نمک لیگاند  $L^1.HCl$  ..... ۹۱
- شکل (۳-۳۳) نمایش عبور صفحه از  $N_2O_2$  در نمک لیگاند  $L^1.2HCl$  ..... ۹۲
- شکل (۳-۳۴) نمایش پیوند هیدروژنی درون مولکولی نمک لیگاند  $(L^1.2HCl)$  ..... ۹۴
- شکل (۳-۳۵) نمایش فاصله درون مولکولی نمک لیگاند  $L^1.2HCl$  ..... ۹۴
- شکل (۳-۳۶) نمایش پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی لیگاند  $(L^1.HCl)$  ..... ۹۶
- شکل (۳-۳۷) نمایش پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی ..... ۹۶
- شکل (۳-۳۸) نمایش پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی ..... ۹۷
- شکل (۳-۳۹) نماهای مختلف از شبکه کریستالی نمک لیگاند  $L^1$  ..... ۹۸
- شکل (۳-۴۰) نمایش قرار گرفتن آنیونهای کلر مابین لایه‌های کراون ..... ۹۸
- شکل (۳-۴۱) نمایش صفحه عبور کرده از یک حلقه آروماتیک لیگاند  $L^1$  ..... ۱۰۰
- شکل (۳-۴۲) نمایش صفحه‌های عبور کرده از حلقه‌های آروماتیک لیگاند  $L^1$  ..... ۱۰۱

شکل (۳-۴۳) نمایش ORTEP کمپلکس $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$ .....	۱۰۳
شکل (۳-۴۴) نمایش ساختار دو لیگاند $L^1$ در کمپلکس $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$ .....	۱۰۴
شکل (۳-۴۵) نمایش ساختار و فاصله دو لیگاند $L^1$ در کمپلکس $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$ .....	۱۰۴
شکل (۳-۴۶) نمایش پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$ .....	۱۰۵
شکل (۳-۴۷) نمایش صفحه‌های عبوری از کاتیونهای مس لیگاند $L^1$ .....	۱۰۵
شکل (۳-۴۸) نمایش اندازه طول پیوندهای کئوردیناسیونی کمپلکس $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$ .....	۱۰۶
شکل (۳-۴۹) نمایش فاصله بین اتمها در محیط کئوردیناسیون کمپلکس $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$ .....	۱۰۶
شکل (۳-۵۰) نمایش اندازه زاویه‌ها در محیط کئوردیناسیون کمپلکس $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$ .....	۱۰۶
شکل (۳-۵۱) نمایش ORTEP کمپلکس $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$ .....	۱۱۳
شکل (۳-۵۲) نمایش ساختار دو لیگاند $L^1$ در کمپلکس $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$ .....	۱۱۴
شکل (۳-۵۳) نمایش رشد دوبعدی بلور در تک‌کریستال کمپلکس $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$ .....	۱۱۴
شکل (۳-۵۴) نمایش فاصله بین اتمها پیوندهای کئوردیناسیونی کمپلکس $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$ .....	۱۱۵
شکل (۳-۵۵) نمایش ORTEP کمپلکس $[\text{CuL}^3\text{Cl}_2]$ .....	۱۲۴
شکل (۳-۵۶) نمایش پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی $[\text{CuL}^3\text{Cl}_2]$ .....	۱۲۷
شکل (۳-۵۷) نمایش رشد بلور در یک بعد در تک‌کریستال کمپلکس $[\text{CuL}^3\text{Cl}_2]$ .....	۱۲۸
شکل (۳-۵۸) نمایش اندازه طول پیوندهای کئوردیناسیونی کمپلکس $[\text{CuL}^3\text{Cl}_2]$ .....	۱۲۸
شکل (۳-۵۹) نمایش ORTEP کمپلکس $[\text{CoL}^3\text{CoCl}_3]$ .....	۱۳۳
شکل (۳-۶۰) اندازه طول پیوندهای $\text{Co}(2)$ با سه یون کلرید در کئوردیناسیون تتراهدرال .....	۱۳۴
شکل (۳-۶۱) نمایش پیوند $\text{Co}2\text{-O}1$ و زاویه $\text{Co}(2)\text{-O}(1)\text{-Co}(1)$ .....	۱۳۴
شکل (۳-۶۲) نمایش زوایای $\text{O}1\text{-Co}2\text{-Cl}$ در کمپلکس $[\text{CoL}^3\text{CoCl}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ .....	۱۳۵
شکل (۳-۶۳) نمایش زوایای $\text{Cl}\text{-Co}2\text{-Cl}$ در کمپلکس $[\text{CoL}^3\text{CoCl}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ .....	۱۳۵
شکل (۳-۶۴) نمایش اندازه طول پیوندهای $\text{Co}1$ با نیتروژنهای لیگاند $L^3$ .....	۱۳۶
شکل (۳-۶۵) نمایش اندازه طول پیوندهای $\text{Co}1$ با اکسیژنهای لیگاند $L^3$ .....	۱۳۷
شکل (۳-۶۶) نمایش زوایای موقعیتهای سیس کمپلکس $[\text{CoL}^3\text{CoCl}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ .....	۱۳۷
شکل (۳-۶۷) نمایش زوایای موقعیتهای ترانس کمپلکس $[\text{CoL}^3\text{CoCl}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ .....	۱۳۸
شکل (۳-۶۸) نمایش حلقه‌های کی‌لیت پنج عضوی کمپلکس $[\text{CoL}^3\text{CoCl}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ .....	۱۳۸
شکل (۳-۶۹) نمایش حلقه‌های کی‌لیت شش عضوی کمپلکس $[\text{CoL}^3\text{CoCl}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ .....	۱۳۹
شکل (۳-۷۰) نمایش رشد بلور در یک بعد در کمپلکس $[\text{CoL}^3\text{CoCl}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ .....	۱۳۹

- شکل (۳-۷۱) نمایش رشد بلور در یک بعد در کمپلکس  $[\text{CoL}^3\cdot\text{CoCl}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  ..... ۱۴۱
- شکل (۳-۷۲) ولتاگرام چرخه ای محلول زمینه (لیتیم پرکلرات  $0.1\text{ M}$  محلول در متانول)..... ۱۴۹
- شکل (۳-۷۳) ولتاگرام چرخه ای لیگاند  $L^1$  در حلال متانول ..... ۱۵۰
- شکل (۳-۴۰) ولتاگرام چرخه ای لیگاند  $L^2$  در حلال متانول..... ۱۵۰
- شکل (۳-۷۵) ولتاگرام چرخه ای لیگاند  $L^3$  در حلال متانول ..... ۱۵۱
- شکل (۳-۷۶) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $\text{CuL}^1\text{Cl}_2$  در حلال متانول..... ۱۵۲
- شکل (۳-۷۷) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $\text{CuL}^1\text{Cl}_2$  بین  $-2/2$  تا  $+2/2$  ولت ..... ۱۵۲
- شکل (۳-۷۸) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $\text{CuL}^1\text{Cl}_2$  بین  $-1/1$  تا  $+2/2$  ولت ..... ۱۵۳
- شکل (۳-۷۹) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$  بین  $-2/2$  تا  $+2/2$  ولت..... ۱۵۴
- شکل (۳-۸۰) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$  (رویش اول در جهت مثبت) ..... ۱۵۵
- شکل (۳-۸۱) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$  بین  $-1/1$  تا  $+2/2$  ولت..... ۱۵۶
- شکل (۳-۸۲) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $[\text{CuL}^3\text{Cl}_2]$  بین  $-2/2$  تا  $+2/2$  ولت..... ۱۵۷
- شکل (۳-۸۳) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $[\text{CuL}^3\text{Cl}_2]$  (رویش اول در جهت مثبت) ..... ۱۵۷
- شکل (۳-۸۴) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $[\text{CuL}^3\text{Cl}_2]$  بین  $-0.5$  تا  $+2/2$  ولت..... ۱۵۸
- شکل (۳-۸۵) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $\text{CoL}^1\text{Cl}_2$  بین  $-2/2$  تا  $+2/2$  ولت..... ۱۵۹
- شکل (۳-۸۶) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $\text{CoL}^1\text{Cl}_2$  (رویش اول در جهت مثبت)..... ۱۵۹
- شکل (۳-۸۷) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $\text{CoL}^2\text{Cl}_2$  (رویش اول در جهت منفی) ..... ۱۶۰
- شکل (۳-۸۸) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $\text{CoL}^2\text{Cl}_2$  بین  $-2/2$  تا  $+2/2$  ولت..... ۱۶۱
- شکل (۳-۸۹) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $[\text{CoL}^3\text{CoCl}_3]$  بین  $-2/2$  تا  $+2/2$  ولت..... ۱۶۲
- شکل (۳-۹۰) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس  $[\text{CoL}^3\text{CoCl}_3]$  (رویش اول در جهت مثبت) ..... ۱۶۲
- شمای (۳-۱) سنتز دی آلدئید..... ۴۳
- شمای (۳-۲) سنتز لیگاندهای ماکروسیکل  $L^1$ ،  $L^2$  و  $L^3$ ..... ۴۷
- شمای (۳-۳) ساختار لیگاند  $L^2$ ..... ۵۳

## بخش دوم

جدول (۱-۲)	مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده.....	۲۵.....
جدول (۲-۲)	نتایج آنالیز عنصری $L^2$ .....	۳۱.....
جدول (۳-۲)	نتایج آنالیز عنصری $[CuL^1Cl_2]_2$ .....	۳۴.....
جدول (۴-۲)	نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $CoL^1Cl_2.CH_3OH.H_2O$ .....	۳۵.....
جدول (۵-۲)	نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $ZnL^1Cl_2.CH_3OH$ .....	۳۶.....
جدول (۶-۲)	نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $[CuL^2Cl_2]_2$ .....	۳۷.....
جدول (۷-۲)	نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $CoL^2Cl_2.H_2O$ .....	۳۸.....
جدول (۸-۲)	نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $ZnL^2Cl_2$ .....	۳۹.....
جدول (۹-۲)	نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $[CuL^3Cl_2]$ .....	۴۰.....
جدول (۱۰-۲)	نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $[CoL^3CoCl_3]$ .....	۴۱.....
جدول (۱۱-۲)	نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $ZnL^3Cl_2$ .....	۴۲.....

## بخش سوم

جدول (۱-۳)	برخی از شیوه های ارتعاشی دی آلدئید.....	۴۵.....
جدول (۲-۳)	برخی شیوه های ارتعاشی لیگاند $L^1$ .....	۴۸.....
جدول (۳-۳)	برخی شیوه های ارتعاشی لیگاند $L^2$ .....	۵۱.....
جدول (۴-۳)	رابطه بین تعداد هیدروژنهای لیگاند $L^2$ و سطح انتگرالسیون.....	۵۳.....
جدول (۵-۳)	برخی شیوه های ارتعاشی لیگاند $L^3$ .....	۵۶.....
جدول (۶-۳)	برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس $[CuL^1Cl_2]_2$ .....	۵۹.....
جدول (۷-۳)	برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس $[CuL^2Cl_2]_2$ .....	۶۰.....
جدول (۸-۳)	برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس $[CuL^3Cl_2]$ .....	۶۲.....
جدول (۹-۳)	برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس $CoL^1Cl_2$ .....	۶۵.....

- جدول (۳-۱۰) برخی شیوه‌های ارتعاشی کمپلکس  $\text{CoL}^2\text{Cl}_2$  ..... ۶۶
- جدول (۳-۱۱) برخی شیوه‌های ارتعاشی کمپلکس  $[\text{CoL}^3\text{CoCl}_3]$  ..... ۶۸
- جدول (۳-۱۲) برخی شیوه‌های ارتعاشی کمپلکس  $\text{ZnL}^1\text{Cl}_2$  ..... ۶۹
- جدول (۳-۱۳) برخی شیوه‌های ارتعاشی کمپلکس  $\text{ZnL}^2\text{Cl}_2$  ..... ۷۱
- جدول (۳-۱۴) برخی شیوه‌های ارتعاشی کمپلکس  $\text{ZnL}^3\text{ZnCl}_3$  ..... ۷۴
- جدول (۳-۱۵) هدایت مولی کمپلکس‌ها در حلال متانول ..... ۷۶
- جدول (۳-۱۶) نتایج طیف‌های الکترونی لیگاندهای  $L^1$ ،  $L^2$  و  $L^3$  ..... ۷۷
- جدول (۳-۱۷) نتایج طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های مس (II) ..... ۸۰
- جدول (۳-۱۸) نتایج طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های کبالت (II) ..... ۸۴
- جدول (۳-۱۹) نتایج و داده‌های کریستالوگرافی نمک لیگاند  $L^1 \cdot 2\text{HCl}$  ..... ۹۰
- جدول (۳-۲۰) اندازه طول پیوندها (Å) نمک لیگاند  $L^1 \cdot 2\text{HCl}$  ..... ۹۹
- جدول (۳-۲۱) اندازه زوایه پیوندها (°) نمک لیگاند  $L^1 \cdot 2\text{HCl}$  ..... ۹۹
- جدول (۳-۲۲) پیوندهای هیدروژنی (° & Å) نمک لیگاند  $L^1 \cdot 2\text{HCl}$  ..... ۱۰۰
- جدول (۳-۲۳) نتایج و داده‌های کریستالوگرافی کمپلکس  $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$  ..... ۱۰۷
- جدول (۳-۲۴) اندازه طول پیوندها (Å) کمپلکس  $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$  ..... ۱۰۸
- جدول (۳-۲۵) اندازه زوایه پیوندها (°) کمپلکس  $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$  ..... ۱۰۸
- جدول (۳-۲۶) پارامترهای جابجایی انیزوتروپ کمپلکس  $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$  ..... ۱۰۹
- جدول (۳-۲۷) مختصات هیدروژنی کمپلکس  $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$  ..... ۱۱۰
- جدول (۳-۲۸) زوایای پیچشی کمپلکس  $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$  ..... ۱۱۱
- جدول (۳-۲۹) نتایج و داده‌های کریستالوگرافی کمپلکس  $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$  ..... ۱۱۷
- جدول (۳-۳۰) اندازه طول پیوندها (Å) کمپلکس  $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$  ..... ۱۱۸
- جدول (۳-۳۱) اندازه زوایه پیوندها (°) کمپلکس  $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$  ..... ۱۱۸
- جدول (۳-۳۲) پارامترهای جابجایی انیزوتروپ کمپلکس  $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$  ..... ۱۱۹
- جدول (۳-۳۳) مختصات هیدروژنی کمپلکس  $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_2$  ..... ۱۲۰
- جدول (۳-۳۴) مختصات اتمی کمپلکس  $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$  ..... ۱۲۱
- جدول (۳-۳۵) زوایای پیچشی کمپلکس  $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]_2$  ..... ۱۲۲
- جدول (۳-۳۶) نتایج و داده‌های کریستالوگرافی کمپلکس  $[\text{CuL}^3\text{Cl}_2]$  ..... ۱۲۹

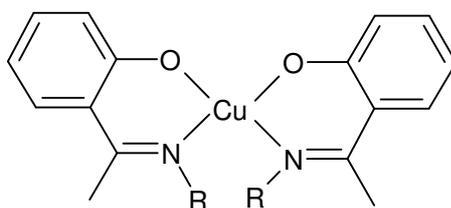
۱۳۰.....	جدول (۳-۳۷) اندازه طول پیوندها (Å) کمپلکس [CuL <sup>3</sup> Cl <sub>2</sub> ]
۱۳۰.....	جدول (۳-۳۸) اندازه زوایه پیوندها (°) کمپلکس [CuL <sup>3</sup> Cl <sub>2</sub> ]
۱۳۱.....	جدول (۳-۳۹) پیوندهای هیدروژنی (° & Å) کمپلکس [CuL <sup>3</sup> Cl <sub>2</sub> ]
۱۴۰.....	جدول (۳-۴۰) نتایج و داده‌های کریستالوگرافی کمپلکس [CoL <sup>3</sup> CoCl <sub>3</sub> ]
۱۴۱.....	جدول (۳-۴۱) اندازه طول پیوندها (Å) کمپلکس [CoL <sup>3</sup> CoCl <sub>3</sub> ]
۱۴۲.....	جدول (۳-۴۲) اندازه زوایه پیوندها (°) کمپلکس [CoL <sup>3</sup> CoCl <sub>3</sub> ]
۱۴۳.....	جدول (۳-۴۳) مختصات اتمی کمپلکس [CoL <sup>3</sup> CoCl <sub>3</sub> ]
۱۴۴.....	جدول (۳-۴۴) پارامترهای جابجایی انیزوتروپی کمپلکس [CoL <sup>3</sup> CoCl <sub>3</sub> ]
۱۴۵.....	جدول (۳-۴۵) مختصات هیدروژنی کمپلکس [CoL <sup>3</sup> CoCl <sub>3</sub> ]
۱۴۶.....	جدول (۳-۴۶) زوایای پیچشی کمپلکس [CoL <sup>3</sup> CoCl <sub>3</sub> ]
۱۴۷.....	جدول (۳-۴۷) پیوندهای هیدروژنی کمپلکس [CoL <sup>3</sup> CoCl <sub>3</sub> ]

## ۱-۱ مقدمه

لیگاندهای ماکروسیکل به دلیل خصوصیات ساختاری، فیزیکی و شیمیایی ویژه، به طور گسترده مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته‌اند. همچنین کمپلکس‌های لیگاندهای ماکروسیکل نقش مهمی را در توسعه شیمی کوئوردیناسیون ایفا می‌کنند. این ترکیبات در زمینه‌های متعددی نظیر شیمی معدنی، علم مواد، صنعت نیمه‌هادی، طراحی مولکولی مراحل فوتوشیمیایی، سنتز کاتالیزورهای نامتقارن و... مورد استفاده قرار گرفته‌اند. استفاده از این ترکیبات در گذشته و مخصوصاً در دهه‌های اخیر برای درمان بیماریها بسیار معمول بوده است ولی استفاده از آنها به عنوان عوامل تشخیص در روش‌های تصویربرداری زمینه جدیدی را در حوزه تحقیقات داروئی شامل می‌شود.

## ۱-۲ زمینه تاریخی شیف‌بازها

اولین شیف باز<sup>۱</sup> سنتزی در سال ۱۸۴۰ توسط اتلینگ<sup>۲</sup> تهیه شد [۱]. او از واکنش استات مس، سالیسیل آلدهید و آمین یک محصول سبز تیره، بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II)، را جدا کرد. ساختار آن در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱) ساختار نخستین کمپلکس شیف باز سنتز شده

در سال ۱۸۶۹ مشتقات آریل و فیل (R = Ph, Ar) این ترکیب، توسط شیف<sup>۳</sup> جداسازی شدند [۲].

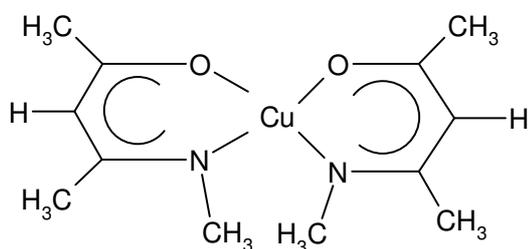
1- Schiff-Base  
2- Ettlting

3- Schiff

او ثابت کرد استیوکیومتری فلز به لیگاند در این ترکیب ۱:۲ است. در این کار، شیف، روش سنتزی مهم تهیه کمپلکس‌های سالیسیل آلدیمین از واکنش کمپلکس‌های فلزی سالیسیل آلدهید با آمینهای نوع اول را کشف کرد و به همین ترتیب کمپلکس‌های دیگری از تراکم اوره با سالیسیل آلدهید بدست آورد.

اولین کمپلکس بتا-کتوآمین در سال ۱۸۸۹ توسط کومبس<sup>۱</sup> بصورت کمپلکس مس پایدار تهیه و

جداسازی شد. شکل (۲-۱) ساختار این کمپلکس را نشان می‌دهد [۳].



شکل (۲-۱) ساختار نخستین کمپلکس بتاکتوآمین سنتز شده

بعد از یک دوره به نسبت غیر فعال، تهیه کمپلکس‌های شیف باز توسط فیفر<sup>۲</sup> و همکارانش در سال

۱۹۳۱ به طور مجدد آغاز شد. در همین سال دابسکی<sup>۳</sup> و سوکول<sup>۴</sup> ترکیب N', N- بیس (سالیسیلیدین)

اتیلن دی آمینو مس (II) و نیکل (II) را جداسازی و ساختار صحیح آنها را مشخص کردند [۴].

از سال ۱۹۳۱ تا ۱۹۴۲ فیفر و همکارانش در یکسری مطالعات کلاسیک، تعداد متنوع‌تری از

کمپلکس‌های شیف باز مشتق از سالیسیل آلدهید و فرآورده‌های استخلافی آن تهیه و گزارش کردند.

در دو دهه اخیر، انواع زیادی از شیف‌بازهای نامتقارن مشتق از سالیسیل آلدهید، سنتز و مورد مطالعه

قرار گرفته است. تأثیر استخلاف‌های الکترون دهنده و الکترون گیرنده بر فعالیت شیمیایی سالیسیل آلدهید،

هنگام تشکیل شیف‌باز و همچنین تأثیر آن به رفتار الکترونی فلز مرکزی کمپلکس، از جمله مواردی است

1- Combes.

3- Dubsky

2- Fifer

4- Skol

که در این مطالعات بر آنها تأکید شده است [۵].

### ۱-۳ احیای شیفباز

یکی از معایب شیفباز این است که اتصال ایمنی آن در آب در پاره‌ای از ترکیبات در حضور فلز هیدرولیز می‌شود و احتمالاً این امر، اساس تخریب کمپلکس‌های فلزی آنها در بدن می‌شود [۶]. برای جلوگیری از هیدرولیز می‌توان گروه ایمنی را احیا کرد و در نتیجه لیگاند حاصل، انعطاف‌پذیری بیشتری خواهد داشت. لیگاندهای احیا شده از لحاظ هیدرولیتیکی در محلول، تحت هر دو شرایط اسیدی یا بازی پایدارند [۷].

برای احیای لیگاندهای شیفباز معمولاً از هیدریدهای فلزی استفاده می‌شود. هیدریدهای فلزی معرف‌های با ارزشی در شیمی آلی نوین هستند. از بین هیدریدهای فلزی، اغلب از معرف سدیم‌بور‌هیدرید<sup>۱</sup> به دلیل ارزان بودن و در دسترس بودن، در گستره وسیعی از فرایندهای کاهش استفاده می‌شود. از این معرف می‌توان برای احیای آلدهیدها و کتون‌ها به الکل‌ها و ایمین‌ها به آمین‌ها در حلالهای پروتون‌دار استفاده کرد. اسیدهای کربوکسیلیک، استرها، آمیدها و نیتریل‌ها در برابر احیا کننده سدیم‌بور‌هیدرید مقاومند [۸].

### ۱-۴ لیگاندهای ماکروسیکل

بنا به تعریف لیگاند ماکروسیکل<sup>۲</sup> یک مولکول حلقوی است که حلقه آن متشکل از حداقل سه اتم و از این سه اتم حداقل سه اتم آن دهنده باشد.

---

1-  $\text{NaBH}_4$

2- Macrocycle

### ۱-۴-۱ اهمیت بیولوژیکی و کاربردی ماکروسیکل‌ها و کمپلکس‌های آنها

امروزه محققان زیادی به دلیل کاربرد متنوع عناصر خاکی کمیاب در تکنولوژی روی شیمی لیگاندهای چنددندانه با یون‌های لانتانید سه ظرفیتی کار می‌کنند. عناصر خاکی کمیاب به علت خواص مغناطیسی و فیزیکی‌شان، به صورت معرفه‌هایی در تصویربرداری رزونانس<sup>۱</sup>، هیدرولیز استری و مغناطیس‌های قوی قرار می‌گیرند [۹]. لیگاندهای ماکروسیکل در حین تشکیل کمپلکس می‌توانند ساختار ویژه‌ای اختیار کنند. خصوصیات مولکولی مانند پایداری، پتانسیل کاهش، واکنش‌پذیری و خصوصیت اسپکتروسکوپی و غیره به ساختار مولکولی آن وابسته است [۱۰]. از آنجایی که شناسایی یون‌های فلزی یکی از اصول مهم در شیمی و بیوشیمی می‌باشد، اخیراً مطالعه وسیعی روی سیستم‌های حلقوی، به خاطر حفره مرکزی‌شان به عنوان معرف انتخابگر یون فلز، صورت گرفته است [۱۱]. سنتز و شناسایی کمپلکس‌های فلزی با لیگاندهای ماکروسیکل هدف بسیاری از تحقیقات در سالهای اخیر می‌باشد. به طور مثال این لیگاندها در زمینه‌های بیوشیمی معدنی، علم مواد مراحل جداسازی، هیدرومتالوژی، تشکیل ترکیباتی با خصوصیات غیرعادی برهم‌کنش‌های فلز-فلز، انتقال و فعالیت مولکول‌های کوچک مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۲].

در زیر تعدادی از کاربردهای لیگاندهای ماکروسیکل و کمپلکس‌های آنها آورده شده است:

- کمپلکس‌های لیگاندهای ماکروسیکل به علت پایداری بسیار زیادشان به عنوان مدل ساختاری برای متالوپروتئین‌ها و متالوآنزیم‌ها به کار می‌روند [۱۳].

- از پیوند لیگاندهای ماکروسیکل با فلزات رادیواکتیو در شیمی درمانی استفاده می‌شود [۱۴].