دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده علوم- گروه شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی

عنوان:

سنتز و شناسایی و تعیین ساختار کریستالی کمپلکس‌های کوئوردینانسی فلزات واسطه با لیگاندهایی بر پایه آمینوپیریمیدینون و شیف بازها

نگارش:

منا افغان حاجی عباس

استاد راهنما:

دکتر فلورا حشمت‌پور

شهریور ۱۳۹۰

بسم الله الرحمن الرحيم

تقدیم به خدایی که آفرید

عقل را

معرفت را

عشق را

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید

به یاد پدر بزرگوارم که چراغ زندگیش زود هنگام خاموش گردید

تقدیم به مهربان فرشته ای که

لحظات ناب باور بودن،

لذت و غرور دانستن،

جسارت خواستن،

عظمت رسیدن

و تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگیم مدیون حضور سبز او ست

مادر عزیزم

تقدیم به باران صمیمیت

همسر عزیزم

به پاس محبت های بی دریغ و گرمای امید بخش درونش

که هرگز فروکش نمی کند...

تقدیم به استاد بزرگوار و فرهیخته ام

دکتر فلورا حشمت پور

که چراغ روشن هدایت را در کلبه وجودم فروزان ساخت

تشکر و قدردانی

سپاس‌گزار پروردگاری هستم که هرچه دارم از لطف و عنایت اوست و هرچه ندارم از تدبیر و حکمتش.

اکنون که به لطف و یاری خداوند متعال موفق به انجام این تحقیق و اتمام مقطع کارشناسی ارشد شده‌ام، از همه بزرگواران و عزیزانی که در طی این سال‌های به‌یاد ماندنی همواره با راه‌نمایی‌ها و کمک‌های مؤثرشان در مراحل مختلف تحقیق کمال هم‌کاری را با من داشته‌اند، صمیمانه تشکر می‌نمایم.

به‌پاس محبت سرشار، گرمای وجود و قلب بزرگی که مخزن عاطفه و ایثار است، بسی شایسته است که نخست کمال تشکر و امتنان قلبی خود را از استاد فرهیخته و فرزانه‌ام سرکار خانم دکتر فلورا حشمت‌پور داشته باشم که با دقت‌نظر، گشاده‌رویی و بردباری تمام، گلشن‌سرای علم و دانش را با راه‌نمایی‌های کارساز و سازنده بارور ساختند.

از استاد گران‌قدر جناب آقای دکتر سعید رعیتی که هم‌کاری صمیمانه و راه‌نمایی‌های ارزنده ایشان را در به ثمر رسیدن این کار تحقیقاتی هرگز از یاد نخواهم برد، ممنون و سپاس‌گزارم.

از استاد گرامی سرکار خانم دکتر میترا قاسم‌زاده که در مقام داوری با نهایت دقت پایان‌نامه را مورد ارزیابی قرار دادند، قدردانی می‌نمایم.

از استاد ارجمند جناب آقای پروفسور Bernhard Neumueller استاد دانشگاه Marburg آلمان که در تعیین ساختارهای بلوری ترکیبات سنتز شده به‌وسیله کریستالوگرافی پراش پرتو X با ریزبینی و دقت‌نظر خاص خودشان نهایت هم‌کاری را داشتند، تشکر می‌نمایم.

از دوستان و هم‌کاران عزیزم در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی معدنی، سلدا آبیار، عاطفه کامیاب، سمانه قنبرزاده، نسیم رفیعی، الهه بهلول‌بندی، پریسا جعفرزاده، رضا بابادی، زهرا خدایی و مهشید زبردست تشکر می‌کنم. خاطرات شیرین این دوران را هیچ‌گاه فراموش نخواهم کرد.

از خواهر دوست‌داشتنی‌ام شمسی افغان و دوستان عزیز و مهربانم، شبنم حاجب، الهه رحمانی و زهرا علیزاده که در مراحل نگارش پایان‌نامه صمیمانه و صادقانه با من هم‌راهی کرده و با صرف وقت و دقت فراوان در مراحل تکمیل این تحقیق زحمات بسیاری کشیدند، صمیمانه سپاس‌گزارم.

در پایان همه محبت خود را تقدیم دامان گهربار مادرم، هم‌دلی خواهر و برادرانم و عاطفه سرشار همسر مهربانم می‌کنم که بال‌های مهر و صمیمیت خود را گسترانیدند تا در آرامش خیال و فراغت بال شوق آموختن در من زنده بماند.

چکیده

کار تحقیقاتی ارائه شده در این پایان‌نامه شامل دو قسمت، سنتز و شناسایی کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندی بر پایه ۲-آمینوپیریمیدینون و سنتز و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های کوئوردینانسی باز شیف‌ها می‌باشد.

در فصل اول، لیگاند ۲-آمینو-۵-سیانو-۶-فنیل-۴(۳H)-پیریمیدینون طی یک واکنش ساده، مؤثر و تک مرحله‌ای تهیه شد (LH_2). مشتقات ۲-آمینوپیریمیدینون به‌دلیل تشابه ساختاری با بازهای آلی موجود در بدن و درنتیجه خواص بیولوژیکی متعددشان از جمله خواص ضدسرطان، ضدویروس یا باکتری مورد توجه می‌باشند. هم‌چنین کمپلکس‌های فلزی پلاتین با مشتقات ۲-آمینوپیریمیدینون‌ها فعالیت ضد توموری قابل ملاحظه‌ای از خود نشان داده‌اند. این ترکیب به‌دلیل احتمالات متعددی که برای نحوه کوئوردینه شدن به یون‌های فلزی دارد، یک لیگاند جالب‌توجه می‌باشد. در این تحقیق لیگاند مورد نظر به روش جدید بدون استفاده از باز قوی با بهره واکنش نسبتاً مناسبی تهیه شد. سپس کمپلکس آن با فلزات نقره(I) ، مس(II) ، نیکل(II)، کبالت(II) و پالادیم(II) تهیه و با روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز و اسپکتروسکوپی جرمی مورد شناسایی قرار گرفت.

در فصل دوم این تحقیق، از واکنش ۲′,۲-دی‌متیل‌پروپیلن‌دی‌آمین با ۲-هیدروکسی‌پروپیوفنون و ۵-برمو-۲-هیدروکسی‌بنزآلدهید به ترتیب دو لیگاند باز شیف H_2L^1 و H_2L^2 تهیه گردید. سپس کمپلکس آن‌ها با نیکل(II) ، مس(II) و اکسووانادیم (IV) تهیه و ساختار بلوری آن‌ها به‌وسیله پراش سنج تک بلور پرتو X مشخص شده است. لازم به ذکر است که داده‌های اولیه برای شناسایی ترکیبات سنتز شده به‌وسیله طیف‌سنجی زیرقرمز، طیف الکترونی، رزونانس مغناطیسی هسته و تجزیه عنصری، به‌دست آمده است.

واژگان کلیدی: ۲-آمینوپیریمیدینون، باز شیف، کمپلکس‌های فلزی، تعیین ساختار بلوری.

فهرست مطالب

فصل اول : سنتز و شناسایی کمپلکس‌های کوئوردینانسی فلزات واسطه با لیگاندی بر پایه آمینوپیریمیدینون

۱-۱- بخش تئوری ۳

۱-۱-۱- اصول منحصر به فرد شیمی پیریمیدین ۳

۱-۱-۱-۱- موقعیت‌های فعال ۲ ، ۴ , ۶ ..... ۳

۱-۱-۱-۲- اثر گروههای الکترون دهنده ۵

۱-۱-۱-۳- اثر گروه‌های الکترون کشنده ۵

۱-۱-۱-۴- گروه‌های تاتومری ۶

۱-۱-۲- ۲-آمینو-۴-پیریمیدینون و ویژگی‌های ساختاری آن ۷

۱-۱-۲-۱- حالت‌های مختلف تاتومری در ساختار ایزوسیتوزین ۸

۱-۱-۳- نقش فلزات در خواص بیولوژیکی مشتقات ایزوسیتوزین ۱۲

۱-۱-۳-۱- نقش مس ۱۳

۱-۱-۳-۲- نقش روی ۱۴

۱-۱-۳-۳- نقش پلاتین ۱۴

۱-۱-۳-۴- نقش روتنیم ۱۴

۱-۱-۴- اهمیت و کاربردهای ۲-آمینوپیریمیدینون‌ها ۱۵

۱-۱-۴-۱- سنتز PCV, GCV ۱۶

۱-۱-۴-۲- مشتقات ۲-آمینو-۳-آلکیل‌پیریمیدینون به‌عنوان بازدارنده‌های GSK3β ۱۷

۱-۱-۴-۳- بازدارندهٔ HSP90 ..... ۱۸

۱-۱-۴-۴- خواص ضد باکتری ۱۹

۱-۱-۴-۵- سیستم‌های حلقوی ۲-آمینو-۴-پیریمیدینون به‌عنوان مولکول‌های خودآرایی کننده در تهیه ابرمولکول‌ها ۱۹

۱-۱-۵- روش‌های مختلف سنتز ۲-آمینوپیریمیدینون‌ها ۲۲

۱-۱-۵-۱- روش جدید سنتز مشتقات ۲-آمینو-۶-آریل-۵-سیانو-۴-پیریمیدینونها [۸۵] ۲۴

۱-۱-۵-۲- مکانیسم انجام واکنش ۲۵

۱-۱-۶- کمپلکس‌های با لیگاندهای مشتق شده از ترکیب ۲-آمینو-۴-پیریمیدینون ۲۷

۱-۲- بخش تجربی ۳۸
۱-۲-۱- مراحل کار تجربی ۳۸
۱-۲-۲- مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده ۳۸
۱-۲-۳- وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده ۳۸
۱-۲-۴- تهیه و شناسایی لیگاند ۲-آمینو-۵-سیانو-۶-فنیل-(۳H)۴-پیریمیدینون ۳۹
۱-۲-۴-۱- روش تهیه ۳۹
۱-۲-۴-۲- شناسایی و مشخصات طیفی لیگاند(LH_2) ۴۰
۱-۲-۵- تهیه و شناسایی کمپلکس نیترات نقره (I) با لیگاند (LH_2) ۴۱
۱-۲-۵-۱- روش تهیه ۴۱
۱-۲-۵-۲- شناسایی و مشخصات طیفی کمپلکس $[Ag_2(LH)(NO_3)(NEt_3)_2]$ ۴۱
۱-۲-۶- تهیه و شناسایی کمپلکس استات مس (II) با لیگاند (LH_2) ۴۲
۱-۲-۶-۱- روش تهیه ۴۲
۱-۲-۶-۲- شناسایی و مشخصات طیفی کمپلکس $[Cu_2(L)(OAc)_2(H_2O)_2(NEt_3)_2]$ ۴۳
۱-۲-۷- تهیه و شناسایی کمپلکس استات نیکل (II) با لیگاند (LH_2) ۴۳
۱-۲-۷-۱- روش تهیه ۴۳
۱-۲-۷-۲- شناسایی و مشخصات طیفی کمپلکس $[Ni_2(L)(OAc)_2(H_2O)_2(NEt_3)_2]$ ۴۴
۱-۲-۸- تهیه و شناسایی کمپلکس استات کبالت (II) با لیگاند (LH_2) ۴۴
۱-۲-۸-۱- روش تهیه ۴۴
۱-۲-۸-۲- شناسایی و مشخصات طیفی کمپلکس $[Co_2(L)(OAc)_2(H_2O)_4(NEt_3)_2]$ ۴۵
۱-۲-۹- تهیه و شناسایی کمپلکس کلرید پالادیم (II) با لیگاند (LH_2) ۴۵
۱-۲-۹-۱- روش تهیه ۴۶
۱-۲-۹-۲- شناسایی و مشخصات طیفی کمپلکس $[Pd_2(LH)_2Cl_2]$ ۴۶
۱-۳- بخش بحث و نتیجه گیری ۴۸
۱-۳-۱- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی لیگاند (LH_2) ۴۸
۱-۳-۲- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی کمپلکس $[Ag_2(LH)(NO_3)(NEt_3)_2]$ ۵۴
۱-۳-۳- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی کمپلکس $[Cu_2(L)(OAc)_2(H_2O)_2(NEt_3)_2]$ ۵۸
۱-۳-۴- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی کمپلکس $[Ni_2(L)(OAc)_2(NEt_3)_2]\cdot 2H_2O$ ۶۲
۱-۳-۵- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی کمپلکس $[Co_2(L)(OAc)_2(H_2O)_4(NEt_3)_2]$ ۶۶
۱-۳-۶- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی کمپلکس $[Pd_2(LH)_2Cl_2]$ ۷۰

۱-۳-۷- نتیجه‌گیری ۷۴
فهرست منابع ۷۵

فصل دوم: سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های کوئوردینانسی فلزات واسطه با لیگاندهایی بر پایه شیف‌بازها

۲-۱- بخش تئوری ۸۲
۲-۱-۱- معرفی بازهای شیف ۸۲
۲-۱-۲- شرایط تجربی در تهیه بازشیف‌ها ۸۳
۲-۱-۳- بازهای شیف به‌عنوان لیگاند ۸۴
۲-۱-۴- انواع لیگاندهای باز شیف ۸۴
۲-۱-۴-۱- بازهای شیف دو دندانه‌ای (لیگاندهای با اتم دهنده N و O) ۸۴
۲-۱-۴-۲- بازهای شیف سه دندانه‌ای ۸۵
۲-۱-۴-۳- بازهای شیف چهار دندانه‌ای ۸۶
۲-۱-۵- طیف بینی ترکیبات باز شیف و کمپلکس‌های آن [۱۴] ۸۷
۲-۱-۶- دلایل استفاده‌ی گسترده از بازهای شیف ۸۹
۲-۱-۷- اهمیت و کاربرد بازهای شیف و کمپلکس‌های آنها ۸۹
۲-۱-۸- نگرشی بر فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف ۹۱
۲-۱-۹- ۲- هیدروکسی بازشیف‌ها ۹۲
۲-۱-۱۰- کمپلکس‌های باز شیف نیکل ۹۳
۲-۱-۱۱- کمپلکس‌های باز شیف مس ۹۸
۲-۱-۱۲- کمپلکس‌های باز شیف وانادیم ۱۰۴
۲-۲- بخش تجربی ۱۰۸
۲-۲-۱- مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده ۱۰۸
۲-۲-۲- وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده ۱۰۸
۲-۲-۳- سنتز لیگندها ۱۰۹
۲-۲-۳-۱- تهیه و شناسایی لیگاند بیس(۲- هیدروکسی پروپیوفنون) ۲′,۲-دی‌متیل پروپان دی‌ایمین (H_2L^1) ۱۰۹
۲-۲-۳-۱-۱- روش تهیه ۱۰۹
۲-۲-۳-۱-۲- شناسایی و مشخصات طیفی لیگاند (H_2L^1) ۱۰۹

۲-۲-۳-۲- تهیه و شناسایی لیگاند بیس(۵-برمو-۲-هیدروکسی بنزآلدهید) ۲′,۲-دی‌متیل پروپان‌دی‌ایمین (H_2L^2) ۱۱۰
۲-۲-۳-۲-۱- روش تهیه ۱۱۰
۲-۲-۳-۲-۲- شناسایی و مشخصات طیفی لیگاند (H_2L^2) ۱۱۰
۲-۲-۴- سنتز کمپلکس‌ها ۱۱۱
۲-۲-۴-۱- تهیه و شناسایی کمپلکس نیکل با لیگاند H_2L^1 ..... ۱۱۱
۲-۲-۴-۱-۱- روش تهیه ۱۱۱
۲-۲-۴-۱-۲- شناسایی و مشخصات طیفی کمپلکس NiL^1 ..... ۱۱۱
۲-۲-۴-۲- تهیه و شناسایی کمپلکس نیکل با لیگاند H_2L^2 ..... ۱۱۲
۲-۲-۴-۲-۱- روش تهیه ۱۱۲
۲-۲-۴-۲-۲- شناسایی و مشخصات طیفی کمپلکس NiL^2 ..... ۱۱۲
۲-۲-۴-۳- تهیه و شناسایی کمپلکس مس با لیگاند H_2L^1 ..... ۱۱۳
۲-۲-۴-۳-۱- روش تهیه ۱۱۳
۲-۲-۴-۳-۲- شناسایی و مشخصات طیفی کمپلکس CuL^1 ..... ۱۱۳
۲-۲-۴-۴- تهیه و شناسایی کمپلکس مس با لیگاند H_2L^2 ..... ۱۱۴
۲-۲-۴-۴-۱- روش تهیه ۱۱۴
۲-۲-۴-۴-۲- شناسایی و مشخصات طیفی کمپلکس CuL^2 ..... ۱۱۴
۲-۲-۴-۵- تهیه و شناسایی کمپلکس وانادیم با لیگاند H_2L^1 ..... ۱۱۵
۲-۲-۴-۵-۱- روش تهیه ۱۱۵
۲-۲-۴-۵-۲- شناسایی و مشخصات طیفی کمپلکس VOL^1 ..... ۱۱۵
۲-۲-۴-۶- تهیه و شناسایی کمپلکس وانادیم با لیگاند H_2L^2 ..... ۱۱۶
۲-۲-۴-۶-۱- روش تهیه ۱۱۶
۲-۲-۴-۶-۲- شناسایی و مشخصات طیفی کمپلکس VOL^2 ..... ۱۱۶
۲-۳- بخش بحث و نتیجه گیری ۱۱۸
۲-۳-۱- شناسایی لیگاند H_2L^1 ..... ۱۱۸
۲-۳-۱-۱- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی لیگاند H_2L^1 ..... ۱۱۸
۲-۳-۱-۲- ساختار بلوری لیگاند H_2L^1 ..... ۱۲۲
۲-۳-۱-۳- بررسی داده‌های بلورشناسی تک بلور لیگاند (H_2L^1) ۱۲۵
۲-۳-۲- شناسایی کمپلکس NiL^1 ..... ۱۲۹

۲-۳-۲-۱- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی کمپلکس NiL^{1} ۱۲۹
۲-۳-۲-۲- ساختار بلوری کمپلکس NiL^{1} ۱۳۲
۲-۳-۲-۳- بررسی داده‌های بلورشناسی تک بلور کمپلکس NiL^{1} ۱۳۶
۲-۳-۳- شناسایی کمپلکس CuL^{1} ۱۴۰
۲-۳-۳-۱- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی کمپلکس CuL^{1} ۱۴۰
۲-۳-۳-۲- ساختار بلوری کمپلکس CuL^{1} ۱۴۲
۲-۳-۳-۳- بررسی داده‌های بلورشناسی تک بلور کمپلکس CuL^{1} ۱۴۶
۲-۳-۴- شناسایی کمپلکس VOL^{1} ۱۴۸
۲-۳-۴-۱- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی کمپلکس VOL^{1} ۱۴۸
۲-۳-۵- شناسایی لیگاند H_2L^{2} ۱۵۱
۲-۳-۵-۱- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی لیگاند H_2L^{2} ۱۵۱
۲-۳-۵-۲- ساختار بلوری لیگاند H_2L^{2} ۱۵۵
۲-۳-۵-۳- بررسی داده‌های بلورشناسی تک بلور لیگاند (H_2L^{2}) ۱۵۹
۲-۳-۶- شناسایی کمپلکس NiL^{2} ۱۶۳
۲-۳-۶-۱- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی کمپلکس NiL^{2} ۱۶۳
۲-۳-۶-۲- ساختار بلوری کمپلکس NiL^{2} ۱۶۶
۲-۳-۶-۳- بررسی داده‌های بلورشناسی تک بلور کمپلکس NiL^{2} ۱۷۰
۲-۳-۷- شناسایی کمپلکس CuL^{2} ۱۷۴
۲-۳-۷-۱- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی کمپلکس CuL^{2} ۱۷۴
۲-۳-۷-۲- ساختار بلوری کمپلکس CuL^{2} ۱۷۶
۲-۳-۷-۳- بررسی داده‌های بلورشناسی تک بلور کمپلکس CuL^{2} ۱۸۰
۲-۳-۸- شناسایی کمپلکس VOL^{2} ۱۸۲
۲-۳-۸-۱- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی کمپلکس VOL^{2} ۱۸۲
۲-۳-۸-۲- ساختار بلوری کمپلکس VOL^{2} ۱۸۴
۲-۳-۸-۳- بررسی داده‌های بلورشناسی تک بلور کمپلکس VOL^{2} ۱۸۸
۲-۳-۹- نتیجه‌گیری ۱۹۰
فهرست منابع ۱۹۱

فهرست اشکال و شماها

فصل اول : سنتز و شناسایی کمپلکس‌های کوئوردینانسی فلزات واسطه با لیگاندی بر پایه آمینوپیریمیدینون

شکل ۱-۱ موقعیت‌های فعال در پیریمیدین ۴
شکل ۱-۲ پیریمیدین و ایزومرهای ساختاری آن ۴
شکل ۱-۳ حضور گروه نیترو در موقعیت ۵ پیریمیدین و اثر آن روی واکنش‌های هسته‌دوستی ۵
شکل ۱-۴ تاتومری بین اکسو و هیدروکسی در ۲-اکسوپیریمیدین ۶
شکل ۱-۵ حالت‌های مختلف تاتومری در ۴-هیدروکسی پیریمیدین ۶
شکل ۱-۶ تاتومری بین گروه‌های آمینو و ایمینو در مشتقات پیریمیدین ۷
شکل ۱-۷ ساختار بازهای آلی موجود در بدن ۷
شکل ۱-۸ پیوند هیدروژنی و تشکیل جفت باز در ساختار DNA ۸
شکل ۱-۹ تاتومرهای اصلی ایزوسیتوزین و تشکیل جفت باز ۹
شکل ۱-۱۰ تشکیل جفت باز در کمپلکس $1b.(1\text{-}MeC).2H_2O$ ۱۱
شکل ۱-۱۱ تشکیل جفت باز در $[1a.ICH_2]NO_3$ ۱۱
شکل ۱-۱۲ ساختار ۲-هیدرازینو-۴-هیدروکسی-۶-متیل پیریمیدین (LH) ۱۳
شکل ۱-۱۳ ارتباط ساختاری بین ایزوسیتوزین، سیتوزین و گوانین ۱۶
شکل ۱-۱۴ ساختار شیمیایی برخی از هم‌خانواده‌های GCV و PCV ۱۷
شکل ۱-۱۵ ساختار شیمیایی گروهی از ۲-آمینو-۳-آلکیل‌پیریمیدینون‌ها به‌عنوان بازدارنده‌های GSK3β ۱۸
شکل ۱-۱۶ ساختار شیمیایی بازدارنده HSP90 و ۲-آمینو-۵-سیانو-۶-فنیل-۴(۳H)-پیریمیدینون ۱۸
شکل ۱-۱۷ نقش پیوند هیدروژنی در تولید ابرمولکول‌ها ۲۱
شکل ۱-۱۸ تشکیل پیوند پیوند هیدروژنی سه‌گانه بین دو مشتق ایزوسیتوزین ۲۲
شکل ۱-۱۹ روش‌های مختلف سنتز ۲-آمینو-۵-سیانو-۶-فنیل-۴(۳H)-پیریمیدینون‌ها ۲۳
شکل ۱-۲۰ ساختار بلوری مشتقی از ۲-آمینوپیریمیدینون و نقش پیوند هیدروژنی در خودآرایی آن ۲۴
شکل ۱-۲۱ شمای سنتز یک مرحله‌ای مشتقات ۲-آمینو-۴-پیریمیدینون ۲۵
شکل ۱-۲۲ سنتز مشتقات -آمینو-۴-پیریمیدینون با استفاده از گوانیدین کربنات ۲۶
شکل ۱-۲۳ حالت‌های مختلف رزونانسی در گوانیدین ۲۶
شکل ۱-۲۴ حالت‌های تاتومری LH و احتمال تشکیل پیوند با فلز از نوع A یا B ۲۷
شکل ۱-۲۵ ساختار پیشنهادی برای کمپلکس Pt(II) با لیگاند LH ۲۸
شکل ۱-۲۷ ساختار مولکولی کمپلکس $[Cu(LH)_2(H_2O)]Cl_2{\cdot}2H_2O$ ۲۹
شکل ۱-۲۶ ساختار مولکولی کمپلکس $[Zn(LH)_2(H_2O)_2]Cl_2{\cdot}2H_2O$ ۲۹
شکل ۱-۲۹ ساختار مولکولی کمپلکس $[Co(LH)_2(H_2O)_2]Cl_2{\cdot}2H_2O$ ۲۹

شکل ۱-۲۸ ساختار مولکولی کمپلکس $[Ni(LH)_2(H_2O)_2]Cl_2\cdot 2H_2O$ ۲۹
شکل ۱-۳۱ ساختار مولکولی کمپلکس $[HgCl_4](LHH)_2\cdot 2H_2O$ ۳۰
شکل ۱-۳۰ ساختار مولکولی کمپلکس $[PtCl_6](LHH)_2$ ۳۰
شکل ۱-۳۳ ساختار مولکولی کمپلکس $[Cu(gg)(misocyt)]\cdot H_2O$ ۳۰
شکل ۱-۳۲ ساختار مولکولی کمپلکس $[Cu(gg)(isocyt.)]\cdot 2H_2O$ ۳۰
شکل ۱-۳۵ ساختار مولکولی کمپلکس $[Cu(L\text{-}tyr\text{-}gly)(isocyt.)]\cdot 3H_2O$ ۳۱
شکل ۱-۳۴ ساختار مولکولی کمپلکس $[Cu(ala\text{-}gly)(isocyt.)(H_2O)]\cdot H_2O$ ۳۱
شکل ۱-۳۶ ساختار مولکولی کمپلکس Cu(II)-N-Salicylidene Serinato با پنج لیگاند پیریمیدینی ۳۲
شکل ۱-۳۷ ساختار لیگاند۱-(۲-هیدروکسی اتیل)-(۲-آمینواتیل-N^2)-۵-متیل‌ایزوسیتوزین ۳۳
شکل ۱-۳۸ ساختار مولکولی کمپلکس $[ZnCl_3(LH^+)]$ ۳۴
شکل ۱-۳۹ ساختار مولکولی کمپلکس $[PdCl_2L]$ ۳۴
شکل ۱-۴۰ ساختار مولکولی کمپلکس $[PdLC1]^+$ ۳۴
شکل ۱-۴۱ ساختار مولکولی کمپلکس $(NO_3)_2$ [(dien) Pd(ICH-N3)] ۳۵
شکل ۱-۴۲ ساختار مولکولی کمپلکس $[Pt(1\text{-}MeIC\text{-}3)(dien)](ClO_4)_2$ ۳۵
شکل ۱-۴۳ ساختار مولکولی کمپلکس $[Pd_2(dien)_2(IC\text{-}N^1,N^3)](ClO_4)$ ۳۶
شکل ۳-۱ مسیر تهیه لیگاند (LH_2) ۴۸
شکل ۳-۳ تاتومری و حالت‌های مختلف رزونانسی در لیگاند (LH_2) ۴۹
شکل ۳-۶ ساختار لیگاند و کربن‌های متفاوت آن درطیف ^{13}C-NMR ۵۰
شکل ۳-۲ طیف IR لیگاند (LH_2) ۵۱
شکل ۳-۴ طیف ^1H-NMR لیگاند (LH_2) ۵۲
شکل ۳-۵ طیف ^{13}C-NMR لیگاند (LH_2) ۵۳
شکل ۳-۷ طیف IR کمپلکس $[Ag_2(LH)(NO_3)(NEt_3)_2]$ ۵۵
شکل ۳-۸ طیف جرمی کمپلکس $[Ag_2(LH)(NO_3)(NEt_3)_2]$ ۵۶
شکل ۳-۹ شکستگی‌های کمپلکس $[Ag_2(LH)(NO_3)(NEt_3)_2]$ در طیف جرمی ۵۷
شکل ۳-۱۰ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L)(OAc)_2(H_2O)_2(NEt_3)_2]$ ۵۹
شکل ۳-۱۱ طیف جرمی کمپلکس $[Cu_2(L)(OAc)_2(H_2O)_2(NEt_3)_2]$ ۶۰
شکل ۳-۱۲ شکستگی‌های کمپلکس $[Cu_2(L)(OAc)_2(H_2O)_2(NEt_3)_2]$ در طیف جرمی ۶۱
شکل ۳-۱۴ تاتومری و هیدروژن‌زدایی از LH_2 برای تشکیل کمپلکس $[Ni_2(L)(OAc)_2(NEt_3)_2]\cdot 2H_2O$ ۶۲
شکل ۳-۱۳ طیف IR کمپلکس $[Ni_2(L)(OAc)_2(NEt_3)_2]\cdot 2H_2O$ ۶۳
شکل ۳-۱۵ طیف جرمی کمپلکس $[Ni_2(L)(OAc)_2(NEt_3)_2]\cdot 2H_2O$ ۶۴
شکل ۳-۱۶ شکستگی‌های کمپلکس $[Ni_2(L)(OAc)_2(NEt_3)_2]\cdot 2H_2O$ در طیف جرمی ۶۵
شکل ۳-۱۷ طیف IR کمپلکس $[Co_2(L)(OAc)_2(H_2O)_4(NEt_3)_2]$ ۶۷
شکل ۳-۱۸ طیف جرمی کمپلکس $[Co_2(L)(OAc)_2(H_2O)_4(NEt_3)_2]$ ۶۸
شکل ۳-۱۹ شکستگی‌های کمپلکس $[Co_2(L)(OAc)_2(H_2O)_4(NEt_3)_2]$ در طیف جرمی ۶۹

شکل ۳-۲۱ تاتومری و هیدروژن‌زدایی از LH_2 برای تشکیل کمپلکس $[Pd_2(LH)_2Cl_2]$ ۷۰
شکل ۳-۲۰ طیف IR کمپلکس $[Pd_2(LH)_2Cl_2]$ ۷۱
شکل ۳-۲۲ طیف جرمی کمپلکس $[Pd_2(LH)_2Cl_2]$ ۷۲
شکل ۳-۲۳ شکستگی‌های کمپلکس $[Pd_2(LH)_2Cl_2]$ ۷۳

فصل دوم: سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های کوئوردینانسی فلزات واسطه با لیگاندهایی بر پایه شیف‌بازها

شکل ۱-۱ مکانیسم واکنش تراکم گروه کربونیل با آمین‌ها (سنتز باز شیف) ۸۳
شکل ۱–۲ باز شیف حاصل از پیریدوکسال فسفات و آمینواسیدها ۸۶
شکل ۱-۳ ساختار بلوری کمپلکس $[Ni(L^1)Cl_2]\cdot EtOH$ ۹۴
شکل ۱-۴ ساختار شماتیک لیگاندهای H_2L^1 و HL^2 ۹۴
شکل ۱-۵ ساختار بلوری کمپلکس (1) $[Ni(L^1)]$ ۹۵
شکل ۱-۶ ساختار بلوری کمپلکس (2) $[Ni(L^2)]Cl$ ۹۵
شکل ۱-۷ ساختار شماتیک لیگاند H_2L ۹۵
شکل ۱-۸ ساختار بلوری کمپلکس $[NiL]$ ۹۵
شکل ۱-۹ ساختار بلوری کمپلکس $[NiL](ClO_4)_2$ ۹۶
شمای ۱-۱ مسیر سنتزی برای تشکیل کمپلکس‌ها ۹۷
شکل ۱-۱۰ ساختار بلوری کمپلکس $[ZnL'](ClO_4)_2$ ۹۸
شکل ۱-۱۱ ساختار شماتیک لیگاندهای باز شیف HL^1، HL^2 , H_2L^3 ۹۹
شکل ۱-۱۲ ساختار مولکولی کمپلکس(1) $[CuL^1]_2(ClO_4)_2$ ۱۰۰
شکل ۱-۱۳ شمایی از برهم‌کنش‌های محوری و تشکیل دیمر کمپلکس (۱) ۱۰۰
شکل ۱-۱۴ ساختار مولکولی کمپلکس(3) $[CuL^3]$ ۱۰۰
شمای ۱-۲ واکنش سنتز بازشیف‌ها کمپلکس‌های مربوطه ۱۰۱
شکل ۱-۱۵ ساختار مولکولی کمپلکس $[CuL^1]HCCl_3$ ۱۰۲
شکل ۱-۱۶ ساختار مولکولی کمپلکس $[CuL^2]$ ۱۰۲
شکل ۱-۱۷ ساختار شماتیک لیگاندهای باز شیف HL^1، HL^2 , L^3 ۱۰۲
شکل ۱-۱۸ ساختار مولکولی کمپلکس $[CuL^1](ClO_4)$ ۱۰۳
شکل ۱-۱۹ ساختار مولکولی کمپلکس $[CuL^2](ClO_4)$ ۱۰۳
شکل ۱-۲۰ ساختار مولکولی کمپلکس $[CuL^3](ClO_4)_2$ ۱۰۳
شکل ۱-۲۱ ساختار شماتیک لیگاند باز شیف سه دندانه HL^1 ۱۰۵
شکل ۱-۲۲ ساختار مولکولی کمپلکس‌های دیمر اکسووانادیم ۱۰۵
شکل ۱-۲۳ ساختار مولکولی کمپلکس تک هسته‌ای $VO\{sal\text{-}(R,R)\text{-}stien\}]\cdot CH_3OH$ ۱۰۶
شکل ۱-۲۴ ساختار مولکولی کمپلکس $VO\{sal\text{-}(R,R)\text{-}stien\}]\cdot CH_3CN$ ۱۰۶

شکل ۳-۱ مسیر سنتز باز شیف H_2L^1 ..... ۱۱۸
شکل ۳-۳ ساختار لیگاند H_2L^1 و پروتون‌های متفاوت آن در طیف ^{1}H-NMR ۱۱۹
شکل ۳-۶ ساختار لیگاند H_2L^1 و کربن‌های متفاوت آن در طیف ^{13}C-NMR ۱۲۰
شکل ۳-۷ طیف UV-vis مربوط به لیگاند H_2L^1 ..... ۱۲۱
شکل ۳-۸ ساختار بلوری لیگاند (H_2L^1) ۱۲۲
شکل ۳-۲ طیف IR لیگاند H_2L^1 ..... ۱۲۶
شکل ۳-۴ طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^1 ..... ۱۲۷
شکل ۳-۵ طیف ^{13}C-NMR لیگاند H_2L^1 ..... ۱۲۸
شکل ۳-۹ مسیر سنتز کمپلکس NiL^1 ..... ۱۲۹
شکل ۳-۱۱ ساختار کمپلکس NiL^1 و پروتون‌های متفاوت آن در طیف ^{1}H-NMR ۱۳۰
شکل ۳-۱۴ طیف UV-vis کمپلکس NiL^1 ..... ۱۳۱
شکل ۳-۱۵ ساختار بلوری کمپلکس NiL^1 ..... ۱۳۲
شکل ۳-۱۶ سلول واحد کمپلکس NiL^1 ..... ۱۳۳
شکل ۳-۱۰ طیف IR کمپلکس NiL^1 ..... ۱۳۷
شکل ۳-۱۲ طیف ^{1}H-NMR کمپلکس NiL^1 ..... ۱۳۸
شکل ۳-۱۳ طیف ^{13}C-NMR کمپلکس NiL^1 ..... ۱۳۹
شکل ۳-۱۷ مسیر سنتز کمپلکس CuL^1 ..... ۱۴۰
شکل ۳-۱۹ طیف UV-vis کمپلکس CuL^1 ..... ۱۴۱
شکل ۳-۲۰ ساختار بلوری کمپلکس $[CuL^1]\cdot CHCl_3$ ۱۴۲
شکل ۳-۲۱ سلول واحد کمپلکس $[CuL^1]\cdot CHCl_3$ ۱۴۳
شکل ۳-۱۸ طیف IR کمپلکس CuL^1 ..... ۱۴۷
شکل ۳-۲۲ مسیر سنتز کمپلکس VOL^1 ..... ۱۴۸
شکل ۳-۲۳ طیف IR کمپلکس VOL^1 ..... ۱۵۰
شکل ۳-۲۴ مسیر سنتز باز شیف H_2L^2 ..... ۱۵۱
شکل ۳-۲۶ ساختار لیگاند H_2L^2 و پروتون‌های متفاوت آن در طیف ^{1}H-NMR ۱۵۲
شکل ۳-۳۰ طیف UV-vis لیگاند H_2L^2 ..... ۱۵۴
شکل ۳-۳۱ ساختار بلوری دو مولکول (H_2L^2) از نقطه نظر بلورشناسی مستقل از یکدیگر ۱۵۵
شکل ۳-۳۲ سلول واحد لیگاند (H_2L^2) ۱۵۶
شکل ۳-۲۵ طیف IR لیگاند H_2L^2 ..... ۱۶۰
شکل ۳-۲۷ طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^2 ..... ۱۶۱
شکل ۳-۲۸ طیف ^{13}C-NMR لیگاند H_2L^1 ..... ۱۶۲
شکل ۳-۳۳ مسیر سنتز کمپلکس NiL^2 ..... ۱۶۳
شکل ۳-۳۵ ساختار کمپلکس NiL^2 و پروتون‌های متفاوت آن در طیف ^{1}H-NMR ۱۶۴
شکل ۳-۳۸ طیف UV-vis مربوط به کمپلکس NiL^2 ..... ۱۶۵

شکل ۳-۳۹ ساختار بلوری کمپلکس $NiL^{۲}$ ۱۶۶
شکل ۳-۴۰ سلول واحد کمپلکس $NiL^{۲}$ ۱۶۷
شکل ۳-۳۴ طیف IR کمپلکس $NiL^{۲}$ ۱۷۱
شکل ۳-۳۶ طیف ^{1}H-NMR کمپلکس $NiL^{۲}$ ۱۷۲
شکل ۳-۳۷ طیف ^{13}C-NMR کمپلکس $NiL^{۲}$ ۱۷۳
شکل ۳-۴۱ مسیر سنتز کمپلکس $CuL^{۲}$ ۱۷۴
شکل ۳-۴۳ طیف UV-vis مربوط به کمپلکس $CuL^{۲}$ ۱۷۵
شکل ۳-۴۴ ساختار بلوری کمپلکس $CuL^{۲}$ ۱۷۶
شکل ۳-۴۵ سلول واحد کمپلکس $CuL^{۲}$ ۱۷۷
شکل ۳-۴۲ طیف IR کمپلکس $CuL^{۲}$ ۱۸۱
شکل ۳-۴۶ مسیر سنتز کمپلکس $VOL^{۲}$ ۱۸۲
شکل ۳-۴۸ ساختار پلیمری کمپلکس $VOL^{۲}$ [۱۹۳] ۱۸۳
شکل ۳-۴۹ ساختار بلوری کمپلکس $VOL^{۲}$ ۱۸۴
شکل ۳-۵۰ سلول واحد کمپلکس $VOL^{۲}$ ۱۸۵
شکل ۳-۴۷ طیف IR کمپلکس $VOL^{۲}$ ۱۸۹

فهرست جداول

فصل اول : سنتز و شناسایی کمپلکس‌های کوئوردینانسی فلزات واسطه با لیگاندی بر پایه آمینوپیریمیدینون

جدول ۳-۱ نتایج طیفی IR مربوط به لیگاند (LH_2) ۴۹

جدول ۳-۲ نتایج طیفی ^{13}C-NMR مربوط به لیگاند(LH_2) ۵۰

جدول ۳-۳ نتایج طیفی IR مربوط به کمپلکس $[Ag_2(LH)(NO_3)(NEt_3)_2]$ ۵۴

جدول ۳-۴ نتایج طیفی IR مربوط به کمپلکس $[Cu_2(L)(OAc)_2(H_2O)_2(NEt_3)_2]$ ۵۸

جدول ۳-۵ نتایج طیفی IR مربوط به کمپلکس $[Ni_2(L)(OAc)_2(NEt_3)_2]\cdot 2H_2O$ ۶۲

جدول ۳-۶ نتایج طیفی IR مربوط به کمپلکس $[Co_2(L)(OAc)_2(H_2O)_4(NEt_3)_2]$ ۶۶

جدول ۳-۷ نتایج طیفی IR مربوط به کمپلکس $[Pd_2(LH)_2Cl_2]$ ۷۰

فصل دوم: سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های کوئوردینانسی فلزات واسطه با لیگاندهایی بر پایه شیف‌بازها

جدول ۳-۱ نتایج طیفی IR مربوط به لیگاند (H_2L^1) ۱۱۹

جدول ۳-۲ نتایج طیف ^{1}H-NMR مربوط به لیگاند H_2L^1 ..... ۱۱۹

جدول ۳-۳ نتایج طیفی ^{1}H-NMR مربوط به لیگاند H_2L^1 ..... ۱۲۰

جدول ۳-۴ داده‌های تجزیه عنصری لیگاند H_2L^1 ..... ۱۲۱

جدول ۳-۵ داده‌های بلورشناسی لیگاند (H_2L^1) ۱۲۳

جدول ۳-۶ برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی در لیگاند (H_2L^1) ۱۲۴

جدول ۳-۷ نتایج طیفی IR مربوط به کمپلکس NiL^1 ..... ۱۳۰

جدول ۳-۸ نتایج طیفی ^{1}H-NMR مربوط به کمپلکس NiL^1 ..... ۱۳۰

جدول ۳-۹ نتایج تجزیه عنصری کمپلکس NiL^1 ..... ۱۳۱

جدول ۳-۱۰ داده‌های بلورشناسی کمپلکس NiL^1 ..... ۱۳۴

جدول ۳-۱۱ برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی درکمپلکس NiL^1 ..... ۱۳۵

جدول ۳-۱۲ نتایج طیفی IR مربوط به کمپلکس CuL^1 ..... ۱۴۱

جدول ۳-۱۳ نتایج تجزیه عنصری کمپلکس CuL^1 ..... ۱۴۱

جدول ۳-۱۴ داده‌های بلورشناسی کمپلکس $[CuL^1]\cdot CHCl_3$ ۱۴۴

جدول ۳-۱۵ برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی در کمپلکس $[CuL^1]\cdot CHCl_3$ ۱۴۵

جدول ۳-۱۶ نتایج طیفی IR مربوط به کمپلکس VOL^1 ..... ۱۴۹

جدول ۳-۱۷ داده‌های تجزیه عنصری کمپلکس VOL^1 ..... ۱۴۹

جدول ۳-۱۸ نتایج طیفی IR مربوط به لیگاند (H_2L^2) ۱۵۲

جدول ۳-۱۹ نتایج طیفی ^{1}H-NMR مربوط به لیگاند H_2L^2 ..... ۱۵۲
جدول ۳-۲۰ نتایج طیفی ^{13}C-NMR مربوط به لیگاند H_2L^2 ..... ۱۵۳
جدول ۳-۲۱ داده‌های تجزیه عنصری لیگاند H_2L^2 ..... ۱۵۴
جدول ۳-۲۲ داده‌های بلورشناسی لیگاند (H_2L^2) ۱۵۷
جدول ۳-۲۳ برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی در لیگاند (H_2L^2) ۱۵۸
جدول ۳-۲۴ پیوندهای هیدروژنی در لیگاند (H_2L^2) ۱۵۹
جدول ۳-۲۵ نتایج طیفی IR مربوط به کمپلکس NiL^2 ..... ۱۶۳
جدول ۳-۲۶ نتایج طیفی ^{1}H-NMR مربوط به کمپلکس NiL^2 ..... ۱۶۴
جدول ۳-۲۷ نتایج تجزیه عنصری کمپلکس NiL^2 ..... ۱۶۵
جدول ۳-۲۸ داده‌های بلورشناسی کمپلکس NiL^2 ..... ۱۶۸
جدول ۳-۲۹ برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی درکمپلکس NiL^2 ..... ۱۶۹
جدول ۳-۳۰ نتایج طیفی IR مربوط به کمپلکس CuL^2 ..... ۱۷۴
جدول ۳-۳۱ نتایج تجزیه عنصری کمپلکس CuL^2 ..... ۱۷۵
جدول ۳-۳۲ داده‌های بلورشناسی کمپلکس CuL^2 ..... ۱۷۸
جدول ۳-۳۳ برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی در کمپلکس CuL^2 ..... ۱۷۹
جدول ۳-۳۴ نتایج طیفی IR مربوط به کمپلکس VOL^2 ..... ۱۸۳
جدول ۳-۳۵ داده‌های بلورشناسی کمپلکس VOL^2 ..... ۱۸۶
جدول ۳-۳۶ برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی در کمپلکس VOL^2 ..... ۱۸۷