

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

رساله دوره دکتری در رشته شیمی معدنی

موضوع:

**تهیه و شناسایی لیگاندهای دو حفره‌ای بزرگ مولکول غیر حلقوی بر پایه فنل به همراه
کمپلکس‌های تک و دو هسته‌ای ناهمسان هسته**

استاد راهنما:

دکتر حمید گلچوبیان

استاد مشاور:

دکتر عباس اسلامی

دکتر رحمان حسین زاده

نگارنده:

حمید رضا مردانی کیاسری

۱۳۹۱

چکیده

در این پروژه لیگاندهای دو حفره‌ای غیر حلقوی بر پایه فنل با کمپلکس‌های دو هسته‌ای ناهمسان هسته از نوع $[Zn^{II}LMo](ClO_4)_2$ که Mo ، یون‌های فلزی $Cu(II)$ و یا $Ni(II)$ هستند، تهیه و توسط روش‌های متداول نظیر، طیف سنجی مادون قرمز، طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته، طیف سنجی جذبی الکترونی، هدایت مولار، تجزیه عنصری و بلور شناسی با پراش پرتو ایکس شناسایی شدند. این لیگاندها دارای دو حفره شش کئوردینه (حفره بسته) و چهار کئوردینه (حفره باز) بترتیب با اتم‌های دهنده N_2O_2 و N_4O_2 بوده که $Zn(II)$ در حفره شش کئوردینه و Mo در حفره چهار کئوردینه قرار می‌گیرند. شش اتم کئوردیناسیون حفره بسته، از دو اتم نیتروژن بخش پیریدیلی، که نقش بازو را در این لیگاندها بازی می‌کنند، دو اتم اکسیژن جزء فنولات و دو اتم نیتروژن آمینی مربوط به اتصال کیلیت حاصل می‌شوند. اتصال کیلیت در این لیگاندها با اندازه‌های متفاوتی انتخاب شدند، این اتصالات شامل، اتیلن دی آمین و پروپیلن دی آمین بوده که بترتیب موجب حفره شش کئوردینه با سه کیلیت ۵ و ۵ و ۵ (اندازه کوچکتر) و ۵ و ۶ و ۵ (اندازه بزرگتر) می‌شوند. حفره چهار کئوردینه شامل دو اتم اکسیژن فنولات و دو اتم نیتروژن بوده که هر یک از اتم‌های نیتروژن از یک سمت به گروه‌های آلکیل مانند، متیل، اتیل و ایزوپروپیل و از سمت دیگر به کربن بنزیلیک بصورت ایمینی و یا آمینی اتصال دارند، بدین طریق پنج نوع لیگاند دو حفره‌ای غیر حلقوی بر پایه فنل تهیه گردیدند.

در این پروژه، روش موثر و آسان برای تهیه لیگاندها شش کئوردینه، از واکنش جزء دارای گروه آمینی (N-H) با جزء فنولات حاوی گروه بنزیل کلرید در حضور یک باز تشکیل شده و در ادامه با معرفی یون فلزی $Zn(II)$ ، کمپلکس تک هسته‌ای با دو گروه آلدهیدی بوجود آمده که در مرحله بعد با آلکیل آمین مربوطه در حضور H^+ واکنش داده و حفره چهار کئوردینه که حاوی دو پروتون است، بدست می‌آید. در نهایت، با قرار گرفتن یون‌های فلزی دوم، $Cu(II)$ و یا $Ni(II)$ در حفره چهار کئوردینه، کمپلکس دو هسته‌ای ناهمسان هسته حاصل می‌شود. لیگاند حاوی حفره چهار کئوردینه آمینی براحتی از احیاء پیوندهای ایمینی توسط یون هیدرید تهیه می‌گردد. بنابراین در تهیه همه کمپلکس‌ها از روش متوالی (غیر الگو) استفاده گردید.

نتایج حاصله نشان می‌دهد که در تمام کمپلکس‌های تک و دو هسته‌ای، یون فلزی $Zn(II)$ در حفره شش کئوردیناسیون با ساختار هندسی هشت وجهی و یا هشت وجهی انحراف یافته، قرار داشته و با ایجاد حفره چهار کئوردینه نیز این یون همچنان در موضع قبلی خود باقی می‌ماند و یون‌های فلزی بعدی نیز تنها در حفره چهار کئوردینه قرار می‌گیرند و ساختار

هندسی مسطح مربعی ایجاد می شود. همچنین پدیده‌ی جابجایی مکان کئوردیناسیون با تغییر موضع یون‌های فلزی از مکانی به مکان کئوردیناسیون دیگر رخ نمی‌دهد. قابل توجه است که در کمپلکس‌های دو فلزی، مراکز فلزی از طریق اتم‌های اکسیژن فنولات، به عنوان پل، در نزدیکترین فاصله نسبت به هم قرار می‌گیرند.

در تهیه این کمپلکس‌ها دو پدیده ایزومریزاسیون بازوهای پیریدیلی (در حفره شش کئوردیناسیونی) و حذف گروه آلکیل (در حفره چهار کئوردیناسیونی) مشاهده گردید که مورد مطالعه قرار گرفتند. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که، بازو-های پیریدیلی در ابتدا در کمپلکس‌های تک هسته‌ای حاوی دو گروه آلدئیدی و یا ایمینی بصورت ترانس نسبت به هم به یون فلزی $Zn(II)$ متصل بوده که تحت تاثیر عواملی مانند، اندازه اتصال کیلیت حفره شش کئوردیناسیون، حجم گروه‌های آلکیل موجود در حفره مقابل (چهار کئوردیناسیونی) و یون فلزی دوم قرار داشته که یا می‌توانند بصورت ترانس باقی مانده و یا بصورت سیس نسبت به هم تغییر آرایش دهند. به این پدیده، ایزومریزاسیون بازوها گویند.

حذف آلکیل، پدیده دیگری است که تاکنون در شیمی کئوردیناسیون و بویژه در این نوع کمپلکس‌ها گزارشی در مورد آن منتشر نشده است. بررسی‌های انجام گرفته در این پروژه نشان می‌دهد که، در همه کمپلکس‌های تک هسته‌ای دو حفره-ای، در حفره چهار کئوردینه دو گروه آلکیل به اتم‌های نیتروژن اتصال داشته که با قرار گرفتن یون‌های فلزی دوم در آن، این حفره دستخوش تغییرات متنوعی نظیر، حذف یک گروه آلکیل، یا حذف دو گروه آلکیل و یا حذف یک گروه آلکیل و جایگیری مجدد در گروه آلکیل مجاور، می‌شوند. بنابراین مطالعه شرایط و عوامل کنترل کننده این تغییرات، توجه ما را جلب کرده و بررسی‌های انجام گرفته مشخص کرد که، عواملی مانند، اندازه اتصال کیلیت حفره شش کئوردیناسیونی، اندازه حجم گروه‌های آلکیل، ماهیت پیوند اتم‌های نیتروژن در حفره چهار کئوردینه (ایمینی و یا آمینی)، اندازه حجم یون‌های فلزی دوم و پدیده ایزومریزاسیون در رخ دادن حذف آلکیل موثر هستند.

واژه‌های کلیدی:

کمپلکس‌های دو فلزی ناهمسان هسته، لیگاندهای دو حفره‌ای نامتقارن، حذف آلکیل، لیگاندهای درشت مولکول غیر حلقوی بر پایه فنل، ایزومریزاسیون بازوهای پیریدیل.

فهرست مطالب

شماره و عنوان مطلب	صفحه
۱- مقدمه	۱
۱-۱- لیگاند	۱
۱-۱-۱- انواع لیگاند	۲
۱-۱-۱-۱- لیگاند یکدندانه	۲
۱-۱-۱-۲- لیگاند دو سر دندانه	۲
۱-۱-۱-۳- لیگاند کیلیت	۲
۲- لیگاندهای درشت حلقه	۳
۱-۲-۱- تعریف لیگاندهای درشت حلقه	۳
۲-۲-۱- طبقه بندی لیگاندهای درشت حلقه	۳
۳-۱- لیگاندهای درشت حلقه تک حفره ای	۴
۴-۱- لیگاندهای درشت حلقه چند حفره ای	۴
۵-۱- لیگاندهای حلقوی دو حفره ای با واحد پلساز	۵
۶-۱- لیگاندهای دو حفره ای بر پایه فنولات	۷
۷-۱- لیگاندهای دو حفره ای بر پایه فنل متقارن و نامتقارن	۸
۸-۱- انواع لیگاندهای دو حفره ای بر پایه فنل	۹
۹-۱- کمپلکس های حاصل از لیگاندهای درشت دو حفره ای حلقوی و غیر حلقوی	۱۱
۱۰-۱- روش تهیه کمپلکس های دوهسته ای از لیگاندهای دو حفره ای بر پایه فنل	۱۲
۱-۱۰-۱- روش الگو	۱۲
۲-۱۰-۱- روش متوالی	۱۳
۱۱-۱- تهیه کمپلکس های دوهسته ای همسان هسته از لیگاندهای دو حفره ای بر پایه فنل	۱۴
۱۲-۱- تهیه کمپلکس های دو هسته ای ناهمسان هسته از لیگاندهای دو حفره ای بر پایه فنل	۱۵
۱-۱۲-۱- تهیه کمپلکس های دو هسته ای ناهمسان هسته از لیگاند نوع رابسون	۱۵
۲-۱۲-۱- تهیه کمپلکس های دوفلزی ناهمسان هسته با دو مکان کنوردیناسیون آمینی و ایمینی	۱۶
۱-۲-۱۲-۱- تهیه لیگاندهای با بازوهای آویزان بی اثر و کمپلکس های مربوطه	۱۷
۲-۲-۱۲-۲- تهیه لیگاندهای با بازوهای آویزان فعال و کمپلکس های مربوطه	۱۸
۲- تئوری	۲۱
۱-۲- نمونه های حیاتی و زیستی حاوی کمپلکسهای دو فلزی	۲۱
۲-۲- اهمیت تهیه و مطالعه کمپلکس های دو فلزی	۲۳
۳-۲- اهمیت تهیه و مطالعه لیگانهای دو حفره ای نامتقارن بر پایه فنل و کمپلکس های دو فلزی آنها	۲۴
۴-۲- مطالعات انجام شده با لیگاند نوع بوسنیچ	۲۶
۱-۴-۲- کارهای انجام گرفته توسط گروه تحقیقاتی بوسنیچ	۲۶
۲-۴-۲- کارهای انجام گرفته توسط گروه تحقیقاتی بوش	۲۹

- ۳-۴-۲- کارهای مربوط به گروه تحقیقاتی گلچوبیان ----- ۳۱
- ۵-۲- هدف از این پروژه ----- ۳۳
- ۶-۲- روش فرمول نویسی در این پروژه ----- ۳۳
- ۳- بخش تجربی ----- ۳۶**
- ۱-۳- دستگاهها و مواد شیمیایی مورد استفاده در اجرای پروژه ----- ۳۶
- ۱-۱-۳- دستگاههای طیف سنجی ----- ۳۶
- ۱-۱-۳- طیف سنجی مادون قرمز ----- ۳۶
- ۱-۱-۳- طیف سنجی جذب الکترونی ----- ۳۷
- ۱-۱-۳- طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته ----- ۳۷
- ۱-۳- دستگاه هدایت سنج ----- ۳۸
- ۱-۳- دستگاه تجزیه عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن ----- ۳۸
- ۱-۳- دستگاه پراش بلورشناسی با پرتو ایکس ----- ۳۹
- ۲-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده در اجرای پروژه ----- ۴۴
- ۳-۳- خالص سازی برخی مواد ----- ۴۴
- ۱-۳-۳- خالص سازی اتیلن دی آمین ----- ۴۴
- ۲-۳-۳- خالص سازی اتانول ----- ۴۴
- ۳-۳-۳- خالص سازی متانول ----- ۴۴
- ۴-۳- تهیه ترکیبات ----- ۴۴
- ۱-۴-۳- تهیه لیگاند N,N -دی پیریدیل اتیلن دی آمین (ترکیب-۱) ----- ۴۴
- ۲-۴-۳- خالص سازی (ترکیب ۱) ----- ۴۵
- ۳-۴-۳- تهیه لیگاند N,N -دی پیریدیل پروپیلن دی آمین (ترکیب-۲) ----- ۴۶
- ۴-۴-۳- تهیه ترکیب ۶۰۲- بیس- (هیدروکسی متیل) -۴- متیل فنول (ترکیب-۳) ----- ۴۶
- ۵-۴-۳- تهیه ترکیب ۲- هیدروکسی-۳- (هیدروکسی متیل) -۵- متیل بنز آلدهید (ترکیب-۴) ----- ۴۸
- ۶-۴-۳- تهیه ۳- (کلرو متیل) -۲- هیدروکسی-۵- متیل بنز آلدهید (ترکیب-۵) ----- ۵۰
- ۵-۳- تهیه لیگاند های درشت مولکول دو حفره ای دی آلدهیدی $N_4O_2-O_4$ ----- ۵۰
- ۱-۵-۳- تهیه لیگاند $enal-H_2$ (ترکیب-۶) ----- ۵۰
- ۲-۵-۳- تهیه لیگاند $tnal-H_2$ (ترکیب-۷) ----- ۵۲
- ۶-۳- تهیه کمپلکس های تک فلزی غیر حلقوی بزرگ دو حفره ای $N_4O_2-O_4$ دی آلدهیدی ----- ۵۳
- ۱-۶-۳- تهیه کمپلکس تک فلزی دو حفره ای دی آلدهید $[Zn(enal)]$ (ترکیب-۸) ----- ۵۳
- ۲-۶-۳- تهیه کمپلکس تک فلزی دو حفره ای دی آلدهید $[Zn(tnal)]$ (ترکیب-۹) ----- ۵۳
- ۷-۳- تهیه کمپلکس های تک فلزی غیر حلقوی بزرگ دو حفره ای $N_4O_2-O_2N_2$ دی ایمینی ----- ۵۴
- ۱-۷-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(enMe_2im)(H^+)_2](ClO_4)_2$ (ترکیب-۱۰) ----- ۵۴
- ۲-۷-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(enEt_2im)(H^+)_2](ClO_4)_2$ (ترکیب-۱۱) ----- ۵۵
- ۳-۷-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(enIspr_2im)(H^+)_2](ClO_4)_2$ (ترکیب-۱۲) ----- ۵۶

- ۵۷ ----- ۴-۷-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(tnMe_2im)(H^+)_2](ClO_4)_2$ (ترکیب-۱۳)
- ۵۸----- ۸-۳- تهیه کمپلکس های تک فلزی درشت مولکول غیر حلقوی دو حفره ای $N_4O_2 \cdot O_2N_2$ دی آمینی
- ۵۸ ----- ۱-۸-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(enMe_2am)(H^+)_2](ClO_4)_2$ (ترکیب-۱۴)
- ۵۹----- ۹-۳- تهیه کمپلکس های دو فلزی درشت مولکول غیر حلقوی
- ۵۹ ----- ۱-۹-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(enEtHim)Cu](ClO_4)_2$ (ترکیب-۱۵)
- ۶۰ ----- ۲-۹-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(enMeHim)Ni](ClO_4)_2$ (ترکیب-۱۶)
- ۶۰ ----- ۳-۹-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(enEtHim)Cu](ClO_4)_2$ (ترکیب-۱۷)
- ۶۱ ----- ۴-۹-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(enH_2im)Ni](ClO_4)_2$ (ترکیب-۱۸)
- ۶۲----- ۵-۹-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(enIsprHim)Cu](ClO_4)_2$ (ترکیب-۱۹)
- ۶۳----- ۶-۹-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(enH_2im)Ni](ClO_4)_2$ (ترکیب-۲۰)
- ۶۳----- ۷-۹-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(enMe_2am)Cu](ClO_4)_2$ (ترکیب-۲۱)
- ۶۴----- ۸-۹-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(tnMe_2im)Cu](ClO_4)_2$ (ترکیب-۲۲)
- ۶۵----- ۹-۹-۳- تهیه کمپلکس $[Zn(tnMe_2im)Ni](ClO_4)_2$ (ترکیب-۲۳)
- ۶۶----- **۴- بحث و نتیجه گیری**
- ۶۶----- ۱-۴- معرفی کلی لیگاندها و کمپلکس های متناظر
- ۶۷----- ۲-۴- تهیه و شناسایی پیش لیگاندها
- ۶۹----- ۱-۲-۴- جزء اول، اتصالات و بازوهای حفره بسته
- ۷۰----- ۲-۲-۴- جزء فنولات
- ۷۲----- ۳-۲-۴- پیش لیگاندهای تک حفره ای
- ۷۳----- ۳-۴- تهیه کمپلکس ها
- ۷۳----- ۱-۳-۴- تهیه کمپلکس های تک هسته ای
- ۷۳----- ۱-۱-۳-۴- تهیه کمپلکس های تک هسته ای آلدهیدی
- ۷۴----- ۲-۱-۳-۴- تهیه کمپلکس های تک هسته ای ایمینی
- ۷۶----- ۳-۱-۳-۴- تهیه کمپلکس تک فلزی دی آمینی (ترکیب-۱۴)
- ۷۷----- ۲-۳-۴- تهیه کمپلکس های دو هسته ای
- ۷۸----- ۴-۴- شناسایی کمپلکس ها
- ۷۹----- ۱-۴-۴- شناسایی کمپلکس های تک هسته ای آلدهیدی
- ۷۹----- ۲-۴-۴- شناسایی سایر کمپلکس ها
- ۸۰----- ۱-۲-۴-۴- طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته کمپلکس ها
- ۸۶----- ۲-۲-۴-۴- ساختار بلورشناسی کمپلکس ها
- ۱۰۶----- ۵-۴- طیف سنجی FTIR کمپلکس ها
- ۱۰۷----- ۶-۴- طیف سنجی جذب الکترونی کمپلکس ها
- ۱۰۹----- ۷-۴- تجزیه عنصری کمپلکس ها
- ۱۰۹----- ۸-۴- هدایت مولار ترکیبات تهیه شده

- ۹-۴- مکانیزم پیشنهادی مربوط به پدیده حذف گروه های آلکیل ----- ۱۱۰
- ۱۰-۴- نتیجه گیری ----- ۱۱۲
- ۱۱-۴- پیشنهاد برای آینده ----- ۱۱۳
- ۵- طیف ها ----- ۱۱۵
- ۶- مراجع ----- ۱۶۹

فهرست شماها

۱۳		شمای ۱-۱: طرح کلی از روش تهیه الگو	
۱۳		شمای ۲-۱: طرح کلی روش تهیه متوالی	
۱۴		شمای ۳-۱: تهیه کمپلکس‌های دو فلزی همسان با لیگاند‌های دو حفره‌ای بر پایه فنل به روش الگو	
۱۵		شمای ۴-۱: تهیه کمپلکس‌های دوهسته‌ای همسان هسته با لیگاند‌های آمینی دارای انعطاف‌پذیری بیشتر	
۱۶		شمای ۵-۱: مراحل تهیه کمپلکس دوهسته‌ای ناهمسان هسته به روش گگنه	
۱۷		شمای ۶-۱: تهیه کمپلکس‌های دوهسته‌ای ناهمسان هسته به روش اوکاوا	
۱۸		شمای ۷-۱: روش اکاوا در تولید کمپلکس‌های دو هسته‌ای ناهمسان هسته با دو مکان کنوردیناسیون ایمینی و آمینی	
۲۰		شمای ۸-۱: روش بوسنیچ برای تهیه کمپلکس‌های دو هسته‌ای ناهمسان با دو حفره ۶و۴ کنوردینه	
۲۸		شمای ۱-۲: مراحل تهیه پیش لیگاند دی‌آلدهیدی	
۲۹		شمای ۲-۲: ایزومرهای ممکن پیش لیگاند دی‌آلدهیدی	
۳۰		شمای ۳-۲: تهیه کمپلکس‌های بوش	
۳۲		شمای ۴-۲: لیگاند و کمپلکس‌های دو فلزی، گلجویان-بکتاش	
۳۳		شمای ۵-۲: لیگاند غیر حلقوی و کمپلکس آن، گلجویان-رستمی	
۶۸		شمای ۱-۴: ایزومریزاسیون بازوهای پیریدیل	
۶۸		شمای ۲-۴: زاویه نیش در کمپلکس دو هسته‌ای و اثر آن بر ایزومریزاسیون بازوهای پیریدیل	
۶۹		شمای ۳-۴: تهیه جزء تامین کتنده بازوها و اتصال مکان بسته	
۷۱		شمای ۴-۴: تهیه جزء فنولات لیگاند	
۷۲		شمای ۵-۴: طرح جدید و کارآمد در تهیه پیش لیگاند‌های $enaldH_2$ (ترکیب-۶) و $tnalH_2$ (ترکیب-۷) در این پروژه	
۷۳		شمای ۶-۴: طرح تهیه پیش لیگاند‌های $enaldH_2$ (ترکیب-۶) و $tnalH_2$ (ترکیب-۷) به روش منیخ	
۷۴		شمای ۷-۴: طرح کلی تهیه کمپلکس‌های تک هسته‌ای (ترکیبات ۸ و ۹)	
۷۵		شمای ۸-۴: طرح کلی تهیه کمپلکس‌های تک هسته‌ای دی‌ایمینی (ترکیبات-۱۰، ۱۱، ۱۲)	
۷۵		شمای ۹-۴: طرح کلی تهیه کمپلکس‌های تک هسته‌ای دی‌ایمینی (ترکیب-۱۳)	
۷۶		شمای ۱۰-۴: تهیه کمپلکس‌های تک هسته‌ای دی‌آمینی (ترکیب-۱۴)	
۷۷		شمای ۱۱-۴: طرح کلی تهیه کمپلکس‌های دو هسته‌ای از کمپلکس‌های تک هسته‌ای	
۷۸		شمای ۱۲-۴: کمپلکس‌های دو هسته‌ای تهیه شده از کمپلکس‌های تک هسته‌ای در این پروژه	
۹۱		شمای ۱۳-۴: تهیه کمپلکس دو هسته‌ای ترکیب-۱۵	
۹۳		شمای ۱۴-۴: تهیه کمپلکس دو هسته‌ای ترکیب-۱۶	
۹۶		شمای ۱۵-۴: تهیه کمپلکس دو هسته‌ای ترکیب-۱۷	

۹۸	شمای ۴-۱۶: تهیه کمپلکس دو هسته‌ای ترکیب-۱۸
۱۰۰	شمای ۴-۱۷: تهیه کمپلکس دو هسته‌ای ترکیب-۱۹
۱۰۲	شمای ۴-۱۸: تهیه کمپلکس دو هسته‌ای ترکیب-۲۱
۱۰۴	شمای ۴-۱۹: تهیه کمپلکس دو هسته‌ای ترکیب-۲۲
۱۱۱	شمای ۴-۲۰: مکانیزم پیشنهادی حذف آلکیل در سیستم لیگاند ایمینی
۱۱۱	شمای ۴-۲۱: مکانیزم پیشنهادی حذف آلکیل در سیستم لیگاند آمینی

فهرست جداول

۶	جدول ۱-۱: برخی از واحدهای پلساز بین دو فلز.....
۲۶	جدول ۱-۲: نوع اتصالات، یون‌های فلزی و آرایش بازوهای پیریدینی در کمپلکس‌های تک و دو فلزی بوسنیچ.....
۳۶	جدول ۱-۳: مشخصات دستگاه طیف سنج مادون قرمز.....
۳۷	جدول ۲-۳: مشخصات دستگاه طیف سنج جذب الکترونی.....
۳۷	جدول ۳-۳: مشخصات دستگاه رزونانس مغناطیس هسته.....
۳۸	جدول ۳-۴: مشخصات جابجایی شیمیایی مربوط به هسته‌های پروتون و کربن حلال‌های دوتره.....
۳۸	جدول ۲-۵: علائم استفاده شده در طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته و مفهوم آنها.....
۳۹	جدول ۳-۶: مشخصات دستگاه تجزیه عنصری.....
۳۷	جدول ۳-۷: مشخصات دستگاه بلورشناسی پرتو ایکس مورد استفاده.....
۴۰	جدول ۳-۸: داده‌های بلور شناسی ترکیب‌های ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۹، ۲۰، ۲۱ و ۲۳.....
۸۷	جدول ۴-۱: طول و زوایای پیوندی کمپلکس ۱۰.....
۸۸	جدول ۴-۲: طول و زوایای پیوندی کمپلکس ۱۱.....
۹۱	جدول ۴-۳: برخی از طول و زوایای پیوندی انتخاب شده ترکیب ۱۲.....
۹۲	جدول ۴-۴: برخی طول و زوایای پیوندی انتخاب شده ترکیب ۱۵.....
۹۵	جدول ۴-۵: برخی طول و زوایای پیوندی انتخاب شده ترکیب ۱۶.....
۹۷	جدول ۴-۶: برخی طول و زوایای پیوندی انتخاب شده ترکیب ۱۷.....
۹۹	جدول ۴-۷: برخی طول و زوایای پیوندی انتخاب شده ترکیب ۱۸.....
۱۰۱	جدول ۴-۸: برخی طول و زوایای پیوندی انتخاب شده ترکیب ۱۹.....
۱۰۳	جدول ۴-۹: برخی طول و زوایای پیوندی انتخاب شده ترکیب ۲۱.....
۱۰۵	جدول ۴-۱۰: برخی طول و زوایای پیوندی انتخاب شده ترکیب ۲۲.....
۱۰۸	جدول ۴-۱۱: داده‌های طیف الکترونی کمپلکس‌های ۱۰ تا ۲۳ در محلول استونیتریل در دمای اتاق.....
۱۰۹	جدول ۴-۱۲: داده‌های تجزیه عنصری کمپلکس‌های ۱۰ تا ۲۳.....
۱۱۰	جدول ۴-۱۳: داده‌های هدایت مولار کمپلکس‌های ۱۰ تا ۲۳ در محلول میلی مولار استونیتریل در دمای اتاق.....

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: کنوردینه شدن لیگاند به فلز----- ۱
- شکل ۲-۱: نحوه کنوردینه شدن لیگاند دو سر دندانه به فلز----- ۲
- شکل ۳-۱: نحوه کنوردینه شدن یک لیگاند کیلیت به فلز----- ۲
- شکل ۴-۱: ترکیبات حلقوی که جزء لیگاند درشت حلقه نیستند----- ۳
- شکل ۵-۱: نمونه هایی از لیگاندهای درشت حلقه----- ۳
- شکل ۶-۱: لیگاند دو حفره‌ای درشت حلقه با دو حفره در یک حلقه----- ۴
- شکل ۷-۱: لیگاند دو حفره‌ای درشت حلقه با دو حفره جدا از هم----- ۵
- شکل ۸-۱: شیوه‌های مختلف قرار گرفتن گروه تک اتمی و دو اتمی پلساز بین دو فلز----- ۵
- شکل ۹-۱: ساختار کلی لیگاند دو حفره‌ای بر پایه فنل----- ۶
- شکل ۱۰-۱: لیگاند دو حفره‌ای بر پایه فنل نوع رابسون----- ۸
- شکل ۱۱-۱: تعدادی از لیگاندهای دو حفره‌ای متقارن بر پایه فنل----- ۸
- شکل ۱۲-۱: لیگاندهای دو حفره‌ای بر پایه فنل نامتقارن----- ۹
- شکل ۱۳-۱: لیگاندهای دو حفره‌ای نامتقارن، نوع اکاوا و نوع بوسنیچ----- ۱۰
- شکل ۱۴-۱: لیگاند دو حفره‌ای بر پایه فنل نامتقارن نوع گلچویان----- ۱۰
- شکل ۱۵-۱: انواع لیگاندهای دو حفره‌ای بر پایه فنل----- ۱۱
- شکل ۱۶-۱: کمپلکس‌های تک و دو فلزی حاصل از لیگاندهای دو حفره‌ای حلقوی و غیر حلقوی بر پایه فنل----- ۱۲
- شکل ۱-۲: پروتئین دو فلزی هم‌ارترین----- ۲۱
- شکل ۲-۲: سیستم دو فلزی متان مونواکسیژناز----- ۲۲
- شکل ۳-۲: پروتئین اورناز----- ۲۲
- شکل ۴-۲: اسید فسفاتاز بنفش----- ۲۳
- شکل ۵-۲: کتکول اکسیداز----- ۲۳
- شکل ۶-۲: لیگاندهای دو حفره‌ای نامتقارن بر پایه فنل----- ۲۵
- شکل ۷-۲: شمای کلی از لیگاند دو حفره‌ای----- ۲۵
- شکل ۸-۲: ایزومریزاسیون بازوهای پیریدینی----- ۲۶
- شکل ۹-۲: پیش لیگاند دی‌آلدئیدی----- ۲۸
- شکل ۱۰-۲: مقایسه ساختار دو کمپلکس بوش، (خط پر) کمپلکس روی (II) و (خط چین) کمپلکس نیکل (II)----- ۳۱
- شکل ۱۱-۲: لیگاند و کمپلکس گلچویان-نیازی----- ۳۲
- شکل ۱۲-۲: شمای کلی از هدف این پروژه----- ۳۴
- شکل ۱۳-۲: فرمول نویسی کمپلکس‌ها در این پروژه----- ۳۵
- شکل ۱-۳: لیگاند دی‌پیریدیل اتیلن دی‌آمین (ترکیب شماره-۱)----- ۴۵
- شکل ۲-۳: لیگاند دی‌پیریدیل پروپیلن دی‌آمین (ترکیب شماره-۲)----- ۴۶
- شکل ۳-۳: نمایش تقریبی نتایج کروماتوگرافی لایه نازک از ترکیب ۸----- ۴۷

- شکل ۳-۴: لیگاند "تری ال" (ترکیب-۳) ----- ۴۷
- شکل ۳-۵: لیگاند "مونو آلدهید" (ترکیب-۴) ----- ۴۸
- شکل ۳-۶: نمایش تقریبی نتایج کروماتوگرافی لایه نازک از ترکیب-۴، (راست) روش اول و (چپ) روش دوم ----- ۴۹
- شکل ۳-۷: لیگاند "مونو آلدهید" (ترکیب-۵) ----- ۵۰
- شکل ۳-۸: لیگاند درشت مولکول غیر حلقوی دو حفره ای دی آلدهیدی enal-H_2 (ترکیب-۶) ----- ۵۱
- شکل ۳-۹: نمک لیتیم ترکیب-۶ ----- ۵۲
- شکل ۳-۱۰: لیگاند درشت مولکول غیر حلقوی دو حفره ای دی آلدهیدی tnalH_2 (ترکیب-۷) ----- ۵۲
- شکل ۳-۱۱: کمپلکس درشت مولکول تک فلزی دو حفره ای دی آلدهیدی $[\text{Zn}(\text{enal})]$ (ترکیب-۸) ----- ۵۳
- شکل ۳-۱۲: کمپلکس درشت مولکول تک فلزی دو حفره ای دی آلدهیدی $[\text{Zn}(\text{tnal})]$ (ترکیب-۹) ----- ۵۴
- شکل ۳-۱۳: کمپلکس تک فلزی غیر حلقوی بزرگ دی ایمینی $[\text{Zn}(\text{enMe}_2\text{im})(\text{H}^+)]_2(\text{ClO}_4)_2$ (ترکیب-۱۰) ----- ۵۵
- شکل ۴-۱: ساختار عمومی لیگاندهای تهیه شده ----- ۶۷
- شکل ۴-۲: ایزومرهای محتمل برای ترکیب-۱۳ ----- ۸۲
- شکل ۴-۳: وضعیت‌های محتمل برای لیگاندهای چهاردندانه‌ی آمینی در هشت وجهی ----- ۸۲
- شکل ۴-۴: وضعیت قرارگیری لیگاندهای دو حفره‌ای با اتصال اتیلن دی آمین در کمپلکس تک هسته‌ای هشت وجهی ----- ۸۳
- شکل ۴-۵: نمایش ORTEP ترکیب-۱۰ ----- ۸۶
- شکل ۴-۶: نمایش ORTEP ترکیب-۱۱ ----- ۸۸
- شکل ۴-۷: نمایش ORTEP ترکیب-۱۲ ----- ۹۰
- شکل ۴-۸: نمایش ORTEP کمپلکس-۱۵ ----- ۹۲
- شکل ۴-۹: نمایش ORTEP ترکیب-۱۶ ----- ۹۴
- شکل ۴-۱۰: نمایش ORTEP ترکیب-۱۷ ----- ۹۶
- شکل ۴-۱۱: نمایش ORTEP ترکیب-۱۸ ----- ۹۸
- شکل ۴-۱۲: نمایش ORTEP ترکیب-۱۹ ----- ۱۰۰
- شکل ۴-۱۳: نمایش ORTEP کمپلکس دو هسته‌ای ترکیب-۲۱ ----- ۱۰۲
- شکل ۴-۱۴: نمایش ORTEP کمپلکس دو هسته‌ای ترکیب-۲۲ ----- ۱۰۴
- شکل ۴-۳۶: مکانیزم پیشنهادی حذف آلکیل در سیستم لیگاند ایمینی ----- ۱۱۹
- شکل ۴-۳۷: مکانیزم پیشنهادی حذف آلکیل در سیستم لیگاند آمینی ----- ۱۲۰

فهرست طیف‌ها و نمودارها

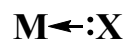
۱۱۵		طیف ۱-۵: طیف IR ترکیب-۱
۱۱۶		طیف ۲-۵: طیف IR ترکیب-۲
۱۱۷		طیف ۳-۵: طیف IR ترکیب-۳
۱۱۸		طیف ۴-۵: طیف IR ترکیب-۴
۱۱۹		طیف ۵-۵: طیف IR ترکیب-۵
۱۲۰		طیف ۶-۵: طیف IR ترکیب-۶ (بالا) و نمک لیتیم آن (پایین)
۱۲۱		طیف ۷-۵: طیف IR ترکیب-۷
۱۲۲		طیف ۸-۵: طیف IR ترکیب-۸
۱۲۳		طیف ۹-۵: طیف IR ترکیب-۹
۱۲۴		طیف ۱۰-۵: طیف IR ترکیب-۱۰
۱۲۵		طیف ۱۱-۵: طیف IR ترکیب-۱۱
۱۲۶		طیف ۱۲-۵: طیف IR ترکیب-۱۲
۱۲۷		طیف ۱۳-۵: طیف IR ترکیب-۱۳
۱۲۸		طیف ۱۴-۵: طیف IR ترکیب-۱۴
۱۲۹		طیف ۱۵-۵: طیف IR ترکیب-۱۵
۱۳۰		طیف ۱۶-۵: طیف IR ترکیب-۱۶
۱۳۱		طیف ۱۷-۵: طیف IR ترکیب-۱۷
۱۳۲		طیف ۱۸-۵: طیف IR ترکیب-۱۸
۱۳۳		طیف ۱۹-۵: طیف IR ترکیب-۱۹
۱۳۴		طیف ۲۰-۵: طیف IR ترکیب-۲۰
۱۳۵		طیف ۲۱-۵: طیف IR ترکیب-۲۱
۱۳۶		طیف ۲۲-۵: طیف IR ترکیب-۲۲
۱۳۷		طیف ۲۳-۵: طیف IR ترکیب-۲۳
۱۳۸		طیف ۲۴-۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب-۱ در D_2O
۱۳۹		طیف ۲۵-۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب-۱ در D_2O
۱۴۰		طیف ۲۶-۵: طیف H-NMR ترکیب-۲ در D_2O
۱۴۱		طیف ۲۷-۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب-۲ در D_2O
۱۴۲		طیف ۲۸-۵: طیف H-NMR ترکیب-۳ در کلروفرم دوتره
۱۴۳		طیف ۲۹-۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب-۳ در کلروفرم دوتره
۱۴۴		طیف ۳۰-۵: طیف H-NMR ترکیب-۴ در کلروفرم دوتره
۱۴۵		طیف ۳۱-۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب-۴ در حلال کلروفرم دوتره
۱۴۶		طیف ۳۲-۵: طیف H-NMR ترکیب-۵ در کلروفرم دوتره

۱۴۷	طیف ۳۳-۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب-۵ در کلروفرم دوتره -----
۱۴۸	طیف ۳۴-۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب-۱۰ در استونیتریل دوتره -----
۱۴۹	طیف ۳۵-۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب-۱۰ در استونیتریل دوتره -----
۱۵۰	طیف ۳۶-۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب-۱۱ در استونیتریل دوتره -----
۱۵۱	طیف ۳۷-۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب-۱۱ در استونیتریل دوتره -----
۱۵۲	طیف ۳۸-۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب-۱۲ در استونیتریل دوتره -----
۱۵۳	طیف ۳۹-۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب-۱۲ در استونیتریل دوتره -----
۱۵۴	طیف ۴۰-۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب-۱۳ در استونیتریل دوتره -----
۱۵۵	طیف ۴۱-۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب-۱۴ در استونیتریل دوتره -----
۱۵۶	طیف ۴۲-۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب-۱۴ در استونیتریل دوتره -----
۱۵۷	طیف ۴۳-۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب-۱۸ در استونیتریل دوتره (بالا) و پس از افزایش آب دوتره (پایین) -----
۱۵۸	طیف ۴۴-۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب-۱۸ در استونیتریل دوتره (بالا) و بصورت J-Modulation (پایین) -----
۱۵۹	طیف ۴۵-۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب-۲۰ در استونیتریل دوتره -----
۱۶۰	طیف ۴۶-۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب-۲۰ در استونیتریل دوتره -----
۱۶۱	طیف ۴۷-۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب-۲۳ در استونیتریل دوتره -----
۱۶۲	طیف ۴۸-۵: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب-۲۳ در استونیتریل دوتره -----
۱۶۳	طیف ۴۹-۵: طیف جذب الکترونی ترکیبات-۱۰، ۱۵، ۱۶ در محلول استونیتریل -----
۱۶۴	طیف ۵۰-۵: طیف جذب الکترونی ترکیبات-۱۱، ۱۷، ۱۸ در محلول استونیتریل -----
۱۶۵	طیف ۵۱-۵: طیف جذب الکترونی ترکیبات-۱۲، ۱۹، ۲۰ در محلول استونیتریل -----
۱۶۶	طیف ۵۲-۵: طیف جذب الکترونی ترکیبات-۱۱، ۱۷، ۱۲، ۱۸، ۱۹ و ۲۰ در محلول استونیتریل با هم -----
۱۶۷	طیف ۵۳-۵: طیف جذب الکترونی ترکیبات-۱۳، ۱۴، ۲۱، ۲۲ و ۲۳ در محلول استونیتریل -----

۱- مقدمه

۱-۱- لیگاند

در شیمی معدنی، فلزات بوسیله گروه‌هایی محاصره شده که لیگاند نامیده می‌شوند [۱]. این کلمه از واژه لاتین لیگار^۱ به معنی پیوند خوردن و گره خوردن گرفته شده است [۲]. انواع گروه‌هایی که ممکن است در اطراف یک اتم یا یک یون فلزی قرار گیرند، بسیار متنوع بوده ولی به طور کلی در دو دسته طبقه‌بندی می‌شوند: لیگاندهایی که از طریق کربن به فلز متصل می‌شوند و لیگاندهایی که دارای این نوع پیوند نمی‌باشند. گروه اول در بخشی از شیمی معدنی بنام شیمی آلی فلزی و گروه بعدی در شیمی کئوردیناسیون^۲ (شاخه‌ای از شیمی معدنی که با رفتار شیمیایی مجموعه کاتیون‌ها و لیگاندهای آنها مرتبط است) مطرح می‌شود [۱]. لیگاندها، آنیون‌ها یا مولکول‌های خنثی هستند که توسط یک یا چند اتم خود (اتم کئوردیناسیون دهنده^۳) از طریق واگذاری زوج الکترون ناپیوندی به مرکز فلزی (شکل ۱-۱)، کئوردینه می‌شوند [۲].



شکل ۱-۱: کئوردینه شدن لیگاند به فلز

^۱ Ligar
^۲ Coordination chemistry
^۳ Coordinating atom

۱-۱-۱- انواع لیگاند

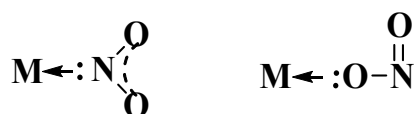
یکی از عمومی ترین روش های دسته بندی لیگاندها براساس تعداد اتم های کئوردیناسیون دهنده آنها است، بر این اساس لیگاندها به سه دسته کلی یکدندانه^۱، دوسردندانه^۲ و کیلیت^۳ تقسیم می شوند که در ادامه بطور مختصر معرفی شده است.

۱-۱-۱-۱- لیگاند یکدندانه

لیگاندهایی که تنها یک اتم کئوردیناسیون دهنده دارند که می توانند مولکول های خنثی و یا آنیونی باشند. متداولترین این نوع لیگاندها عبارتند از: H₂O (آکوا)، NH₃ (آمین)، O₂ (دی اکسیژن)، F⁻ (فلوئورو)، Cl⁻ (کلرو)، Br⁻ (برمو)، I⁻ (یدو) و OH⁻ (هیدروکسو).

۱-۱-۱-۲- لیگاند دو سر دندانه

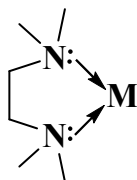
لیگاندهای دارای دو اتم کئوردیناسیون دهنده که در شرایط معمولی تنها قادرند از یک اتم کئوردیناسیون دهنده خود به فلز متصل شوند (شکل ۱-۲)، به عبارتی همزمان دو اتم کئوردیناسیون دهنده به فلز متصل نمی شوند نظیر: NO₂⁻ (نیترو)، SCN⁻ (تئوسیاناتو) و غیره.



شکل ۱-۲: نحوه کئوردینه شدن لیگاند دو سر دندانه به فلز

۱-۱-۱-۳- لیگاند کیلیت

این نوع لیگاندها، لیگاندهای چند دندانه ای^۴ می باشند که اتم های کئوردیناسیون دهنده آنها همزمان به مراکز فلزی متصل می شوند (شکل ۱-۳) بطوریکه به کیلیت های دودندانه (مانند اتیلن دی آمین en)، سه دندانه (دی اتیلن تری آمین dien) و غیره تقسیم می شوند [۲].



شکل ۱-۳: نحوه کئوردینه شدن یک لیگاند کیلیت به فلز

^۱ Monodentate
^۲ Ambidentate
^۳ Chelate
^۴ Polydentate

۲-۱- لیگاندهای درشت حلقه^۱

لیگاندهایی که در سه دسته قبلی قرار نمی‌گیرند و اغلب دارای تعداد اتم‌های کئوردیناسیون دهنده بیشتر بوده که

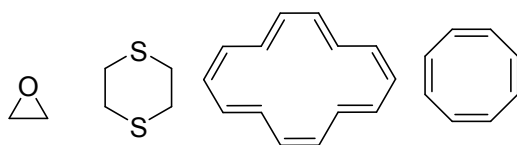
تفاوت جزئی با لیگاندهای کیلیتی دارند، نظیر: پورفیرین‌ها^۲، فتالوسیانین‌ها^۳، کراون‌اترها^۴ و غیره [۳].

۱-۲-۱- تعریف لیگاندهای درشت حلقه

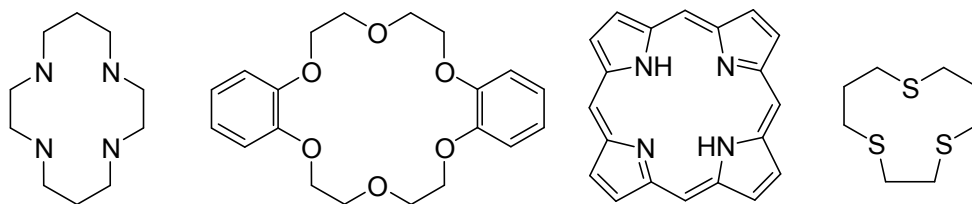
یک لیگاند درشت حلقه، یک مولکول حلقوی است که دارای سه اتم کئوردینه شونده و یا بیشتر در یک حلقه‌ای با

حداقل ۹ اتم است. بر اساس این تعریف، هیچ یک از ترکیبات نشان داده شده در شکل ۴-۱ لیگاند درشت حلقه نیستند، اما

ترکیبات شکل ۵-۱ جزء لیگاندهای درشت حلقه هستند [۴].



شکل ۴-۱: ترکیبات حلقوی که جزء لیگاندهای درشت حلقه نیستند



شکل ۵-۱: نمونه‌هایی از لیگاندهای درشت حلقه

۱-۲-۲- طبقه‌بندی لیگاندهای درشت حلقه

لیگاندهای درشت حلقه معمولاً به دو گروه کلی طبقه‌بندی می‌شوند: دسته اول لیگاندهای درشت حلقه تک حفره‌ای^۵

و دسته دوم لیگاندهای درشت حلقه دو حفره‌ای^۶ [۳].

^۱ Macrocyclic ligands

^۲ Porphyrins

^۳ Phthalocyanines

^۴ Crown ethers

^۵ Mononucleating macrocyclic ligand

^۶ Multinucleating macrocyclic ligand

۳-۱- لیگاندهای درشت حلقه تک حفره‌ای

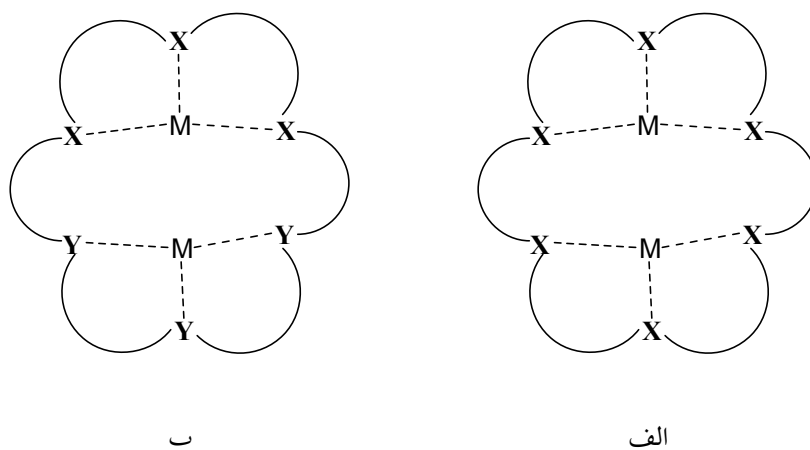
این نوع لیگاندها بطوریکه در شکل ۱-۵ آمده است، تنها قادر به جای دادن یک یون فلزی در حفره خود بوده و بصورت سه دندان، چهاردندانه، پنج دندان و یا با دندانه های بیشتری هستند.

۴-۱- لیگاندهای درشت حلقه چند حفره‌ای

این لیگاندها دارای چند حفره مستعد جهت کئوردینه شدن به یونهای فلزی بوده که در متون شیمی به لیگاندهای محفظه‌ایی^۱ معروف هستند. لیگاندهای دو حفره‌ای از متداولترین این نوع لیگاندها می‌باشند. لیگاندهای دو حفره‌ای چنانچه در شکل ۱-۶ و ۱-۷ آمده به دو گروه تقسیم می‌گردند: الف) دو حفره موجود در یک حلقه که مجدداً به دو دسته کوچکتر طبقه بندی شده:

(۱) با دو حفره یکسان^۲ (ترکیب الف شکل ۱-۶)

(۲) با دو حفره متفاوت^۳ (ترکیب ب شکل ۱-۶)



شکل ۱-۶: لیگاند دو حفره‌ای درشت حلقه با دو حفره در یک حلقه

ب) دو حفره جدا از هم^۴ که این گروه نیز مجدداً به دو دسته دیگر تقسیم می‌شوند:

(۱) دو حفره متصل به هم با واحد پلساز^۵ (ترکیب الف و ب شکل ۱-۷)

(۲) دو حفره متصل به هم با واحدهای اتصال دهنده جدا از هم^۶ (شکل ۱-۷ ج) [۳-۵].

^۱ Dicompartmental ligands

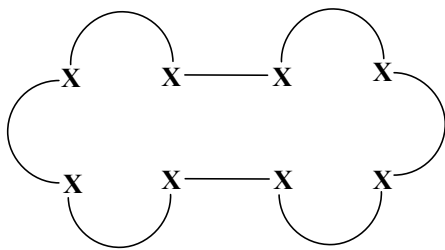
^۲ Two equivalent cavities

^۳ Two non equivalent cavities

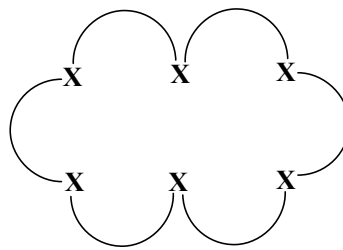
^۴ Separated macrocycles

^۵ Bridging donor sets

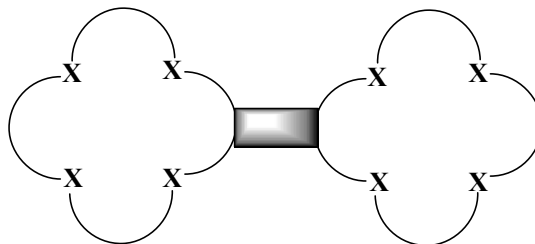
^۶ Isolated donor sets



ب



الف

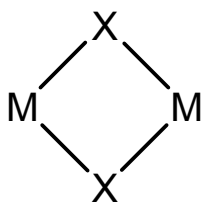


ج

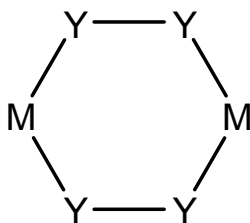
شکل ۷-۱: لیگاند دو حفره‌ای درشت حلقه با دو حفره جدا از هم

۵-۱- لیگاندهای حلقوی دو حفره‌ای با واحد پلساز

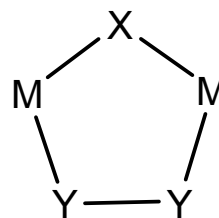
واحد پلساز در این لیگاندها یک اتمی (X) و یا دو اتمی با پیوند کوالانسی (Y-Y) هستند. این دو واحد پلساز بطوریکه در شکل ۸-۱ نشان داده شده می‌توانند به سه صورت، حلقه پنج‌تایی (الف)، حلقه شش‌تایی (ب) و حلقه چهارتایی (ج) بین دو فلز قرار گیرند. شیوه‌های پلسازی بصورت حلقه شش‌تایی و پنج‌تایی بدون ایجاد فشار خاصی تشکیل می‌شوند، اما تشکیل حلقه چهارتایی بواسطه زاویه کوچک، متحمل فشار زیادی است. در جدول ۱-۱ انواع واحدهای پلساز و شیوه اتصال آنها به دو مرکز فلزی آورده شده‌اند [۶].



ج



ب



الف

شکل ۸-۱: شیوه‌های مختلف قرار گرفتن گروه تک اتمی و دو اتمی پلساز بین دو فلز