



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تربیت معلم آذربایجان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه برای اخذ درجه:
کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش معدنی

عنوان پایان نامه:

سنتز لیگاندهای جدید از خانواده پیرازول و تهیه و شناسایی چند کمپلکس جدید با استفاده از آنها

استاد راهنما:

دکتر مؤید حسینی صدر

استاد مشاور:

دکتر محمد قلعه اسدی

پژوهشگر:

معصومه طاهری املش

تیر ماه ۱۳۹۰

تبریز - ایران

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تربیت معلم آذربایجان
اداره کل تحصیلات تکمیلی

« به نام خدا »

صور تجلسه نتیجه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

طبق درخواست شماره.....۶۰۰/۳۸۸ مورخ ۹۰/۳/۲۱ ... تحصیلات تکمیلی دانشکده علوم پایه... و مجوز شماره.....۴۱۷/۶۸۲ مورخ ... ۹۰/۳/۲۲ ... تحصیلات تکمیلی دانشگاه جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم معصومه طاهری املش.. به شماره دانشجویی ۸۷۱۷۱۱۳۲۱. در رشته شیمی.. گرایش معدنی... تحت عنوان: سنتز لیگندهای جدید از خانواده پیرازول و تهیه و شناسایی چند کمپلکس جدید با استفاده از آنها .. به ارزش ...۸... واحد، در ساعت.....۱۱... مورخ ۹۰/۴/۸ در حضور هیئت داوران مرکب از:

امضاء
امضاء
امضاء
امضاء

۱- استاد یا اساتید راهنما دکتر موید حسینی صدر

۲- استاد مشاور دکتر قلعه اسدی

۳- عضو هیئت داوران دکتر رضوانی

۴- عضو هیئت داوران

۵- نماینده اداره کل تحصیلات تکمیلی در گروه دکتر محمد قلعه اسدی

برگزار شد و با درجه **۷۰**..... نمره **۱۹.۷۵**..... ارزشیابی گردید.

رئیس دانشکده
امضاء

مدیر گروه آموزشی
امضاء
دانشگاه تربیت معلم آذربایجان
گروه آموزشی شیمی
نمره ۷۰

« به نام خدا »



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تربیت معلم آذربایجان
اداره کل تحصیلات تکمیلی

تأییدیه اعضای هیئت داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان‌نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیئت داوران نسخه نهایی پایان‌نامه خانم معصومه طاهری املش تحت عنوان " سنتز لیگاندهای جدید از خانواده پیرازول و تهیه و شناسایی چند کمپلکس جدید با استفاده از آنها " را از نظر شکل و محتوا بررسی نموده، پذیرش آن را جهت نيل به درجه کارشناسی ارشد مورد تأیید قرار دادند.

اعضای هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱. استاد راهنما:	مریم صبیحی مهر	دانشیار	
۲. استاد مشاور:	محمد قده آ	دانشیار	
۳. استاد ناظر:	زوالفقار الهودی	دانشیار	
۴. استاد ناظر:			
۵. نماینده اداره تحصیلات تکمیلی:	محمد علی	دانشیار	

تمام تلاش، پایداری و صبوری و استقامتی که به لطف خداوند مهربان در شرایط
طاقت فرسا و دشوار انجام پروژه مقدّرش تقدیم به:

ساحت مقدس امام عصر حضرت بقیه الله "صلوات الله و سلامه علیه" (ارواحنا فداه)

اللهم اكشف هذه الغمة عن هذه الامة. حضوره و عمل لنا ظهوره انهم يرونه بعيدا و نزاه قريبا

پروردگارا، با حضور ولی و دوست خود اندوه را از دل های این امت بزدا و در ظهور

وی شتاب کن (هر چند) دیگران ظهور حضرتش را دور می انگازند ولی ما آن را نزدیک

می بینیم)

و سرانجام.....

او خواهد آمد و ویرانکنده تاریک جهان را روشنایی خواهد بخشید...

تشکر و قدردانی از :

سپاس خدای را که وجودمان را بر پویش، قلممان را بر نگارش و جسممان را بر کوشش واداشت و تلاشمان را فرجام نیکو عنایت فرمود. حمد و سپاس خدای را که معرفت خویش را ارزانی بندگانش نمود تا او را بشناسند و افتخار عبودیت به ساحت قدسی‌اش را اعطاء نمود تا بسوی او تقرب جویند.

سپاس بیکران بر همدلی و همراهی خانواده دلسوز و فداکارم که همواره دعای خیرشان گره‌گشای مشکلات زندگی‌ام بوده و هست.

تشکر و سپاس از محضر استاد راهنمای ارجمندم، دانشمند فرهیخته جناب آقای دکتر حسینی صدر که از محضرشان بهره برده‌ام.

تقدیر و تشکر از زحمات استاد فرزانه جناب آقای دکتر قلعه اسدی مدیریت محترم گروه شیمی که افتخار بهره‌مندی از نظرات و مشاوره ایشان در انجام این پروژه را داشته‌ام.

تشکر و سپاس از استاد فرهیخته جناب آقای دکتر رضوانی که زحمت نظارت و داوری این پایان‌نامه را تقبل فرموده‌اند.

با امتنان از مساعدت بی‌دریغ کلیه اساتید و کارکنان دانشگاه تربیت معلم آذربایجان، دوستان و همکلاسی‌های عزیزم که همفکری و همراهی ایشان دلگرمی لحظه‌های دشوار کارم بود و با تشکر خالصانه از همه کسانی که به نوعی مرا در به انجام رساندن این مهم یاری نموده‌اند.

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه.....
۱-مقدمه.....	۱
۱-۱- شیمی هتروسیکل ها.....	۱
۲-۱- پیرازولات ها.....	۵
۱-۲-۱- پیرازولات.....	۵
۲-۲-۱- کوئوردیناسیون پیرازولات ها.....	۶
۱-۳-۱- تاریخچه.....	۷
۲-۳-۱- لیگاندهای پلی پیرازولیل بورات.....	۸
۳-۳-۱- طبقه بندی لیگاندهای پلی پیرازولیل بورات.....	۱۰
۱-۳-۳-۱- انواع لیگاندهای بیس پیرازولیل بورات.....	۱۰
۲-۳-۳-۱- انواع لیگاندهای تریس پیرازولیل بورات.....	۱۱
۱-۳-۴-۱- لیگاندهای هموسکورپیونات.....	۱۱
۲-۳-۴-۱- لیگاندهای هتروسکورپیونات.....	۱۲
۳-۳-۵- سیستم خلاصه نویسی نام پیرازولیل بورات ها.....	۱۳
۳-۳-۶- خواص لیگاندهای پلی پیرازولیل بورات.....	۱۶
۳-۳-۷- کاربردهای لیگاندها و کمپلکس های پلی پیرازولیل بورات.....	۱۷
۳-۱-۷-۱- پلی پیرازولیل بورات ها به عنوان کاتالیزگر.....	۱۷
۳-۱-۷-۱- پلیمریزاسیون و الیگومریزاسیون.....	۱۷
۳-۱-۷-۲- اکسیداسیون.....	۱۸
۳-۱-۷-۳- کاتالیز واکنش بوخنر.....	۱۸
۳-۱-۷-۲- پلی پیرازولیل بورات ها به عنوان مدل آنزیمی.....	۱۹
۳-۱-۷-۳- پلی پیرازولیل بورات ها و فعالسازی پیوند.....	۲۰
۳-۱-۷-۴- پلی پیرازولیل بورات ها و استخراج فلزات.....	۲۱
۳-۱-۷-۵- پلی پیرازولیل بورات ها به عنوان آنتی اکسیدانت.....	۲۱
۳-۱-۷-۶- پلی پیرازولیل بورات ها افزایش دهنده.....	۲۲
۳-۱-۷-۷- پلی پیرازولیل بورات ها و رسوبگذاری فلزات.....	۲۲
۴-۱- فلزات.....	۲۳
۴-۱- فلز کبالت (CO).....	۲۳
۴-۱-۲- فلز نیکل (Ni).....	۲۵

۳۴ فصل دوم (بخش تجربی)
۳۴ ۱-۲-۱- دستگاه‌ها و مواد اولیه
۳۵ ۲-۲-۱- تهیه ۳،۵-دی‌متیل‌پیرازول (Pz') (۱)
۳۵ ۲-۲-۲- تهیه ۳-متیل-۲،۴-پنتان‌دی‌اون (۲)
۳۶ ۲-۲-۳- تهیه ۳،۴،۵-تری‌متیل‌پیرازول (TMPz) (۳)
۳۶ ۲-۲-۴- تهیه ۳(۵)-فنیل-۵(۳)-متیل‌پیرازول (۴)
۳۶ ۲-۲-۵- تهیه پتاسیم‌دی‌هیدروویس (۳،۵-دی‌متیل‌پیرازولیل) بورات $K[H_2B(Pz')_2]$ (۵)
۳۷ ۲-۲-۶- سنتز پتاسیم‌دی‌هیدروویس (۳-فنیل-۵-متیل‌پیرازولیل) بورات $K[H_2B(Pz^{Ph,Me})_2]$ (۶)
۳۷ ۲-۲-۷- سنتز پتاسیم‌هیدروتریس (۳-فنیل-۵-متیل‌پیرازولیل) بورات $K[HB(Pz^{Ph,Me})_3]$ (۷)
 ۲-۲-۸- سنتز پتاسیم‌هیدروویس (۳-فنیل-۵-متیل‌پیرازولیل) (۳،۴،۵-تری‌متیل‌پیرازولیل) بورات
۳۸ ۲-۲-۸- سنتز پتاسیم‌هیدروویس (۳-فنیل-۵-متیل‌پیرازولیل) بورات $K[HB(Pz^{Ph,Me})_2(TMPz)]$ (۸)
 ۲-۲-۹- سنتز کمپلکس $[Co(H_2B(Pz')_2)_2]$ با استفاده از لیگاند پتاسیم‌دی‌هیدروویس (۳،۵-دی‌متیل‌پیرازولیل) بورات (۹)
۳۸ ۲-۲-۱۰- سنتز کمپلکس $[Co(H_2B(Pz^{Ph,Me})_2)_2]$ با استفاده از لیگاند پتاسیم‌دی‌هیدروویس (۳-فنیل-۵-متیل‌پیرازولیل) بورات (۱۰)
۳۹ ۲-۲-۱۱- سنتز کمپلکس $[Co(HB(Pz^{Ph,Me})_3)(NO_3)]$ با استفاده از لیگاند پتاسیم‌هیدروتریس (۳-فنیل-۵-متیل‌پیرازولیل) بورات (۱۱)
۳۹ ۲-۲-۱۲- سنتز کمپلکس $[Ni(H_2B(Pz')_2)_2]$ با استفاده از لیگاند پتاسیم‌دی‌هیدروویس (۳-فنیل-۵-متیل‌پیرازولیل) بورات (۱۲)
 ۲-۲-۱۳- سنتز کمپلکس $[Ni(H_2B(Pz^{Ph,Me})_2)_2]$ با استفاده از لیگاند پتاسیم‌دی‌هیدروویس (۳-فنیل-۵-متیل‌پیرازولیل) بورات (۱۳)
۴۰ ۲-۲-۱۴- سنتز کمپلکس $[Ni(HB(Pz^{Ph,Me})_3)(NO_3)]$ با استفاده از لیگاند پتاسیم‌هیدروتریس (۳-فنیل-۵-متیل‌پیرازولیل) بورات (۱۴)
 ۲-۲-۱۵- سنتز کمپلکس $[Ni\{HB(Pz^{Ph,Me})_2(TMPz)\}Cl]$ با استفاده از لیگاند پتاسیم‌دی‌هیدروویس (۳-فنیل-۵-متیل‌پیرازولیل) بورات (۱۵)
۴۱ ۲-۲-۱۶- سنتز کمپلکس $[Zn(H_2B(Pz')_2)_2]$ با استفاده از لیگاند پتاسیم‌دی‌هیدروویس (۳،۵-دی‌متیل‌پیرازولیل) بورات (۱۶)
 ۲-۲-۱۷- سنتز کمپلکس $[Zn(H_2B(Pz^{Ph,Me})_2)_2]$ با استفاده از لیگاند پتاسیم‌دی‌هیدروویس (۳-فنیل-۵-متیل‌پیرازولیل) بورات (۱۷)
۴۲ ۲-۲-۱۸- سنتز کمپلکس $[Zn(HB(Pz^{Ph,Me})_3)Cl]$ با استفاده از لیگاند پتاسیم‌هیدروتریس (۳-فنیل-۵-متیل‌پیرازولیل) بورات (۱۸)
 ۲-۲-۱۹- سنتز کمپلکس $[Zn\{HB(Pz^{Ph,Me})_2(TMPz)\}(NO_3)]$ با استفاده از لیگاند پتاسیم‌هیدروویس (۳-فنیل-۵-متیل‌پیرازولیل) بورات (۱۹)
۴۳ ۲-۲-۳- تهیه ۳،۴،۵-تری‌متیل‌پیرازول (۳)

۲-۲-۲۰- سنتز کمپلکس $[Ag(HB(Pz^{Ph,Me})_3)(PPh_3)]$ با استفاده از لیگاندهای پتاسیم هیدروتیریس (۳-)	۴۳
۲-۲-۲۱- سنتز کمپلکس $[Ag\{H_2B(Pz^{Ph,Me})_2(TMPz)\}(PPh_3)]$ با استفاده از لیگاندهای پتاسیم هیدروویس (۳- فنیل-۵-متیل پیرازولیل) (۲۰)	۴۴
۲-۲-۲۱- سنتز کمپلکس $[Ag\{H_2B(Pz^{Ph,Me})_2(TMPz)\}(PPh_3)]$ با استفاده از لیگاندهای پتاسیم هیدروویس (۳- فنیل-۵-متیل پیرازولیل) (۳،۴،۵-تری متیل پیرازولیل) بورات و تری فنیل فسفین (۲۱)	۴۵
۳- فصل سوم (نتایج و بحث)	۴۵
۳-۱- سنتز	۴۵
۳-۱-۱- تهیه ۳-متیل-۲-پنتان دی اون (۲)	۴۵
۳-۱-۲- سنتز حلقه‌های پیرازول با استخلاف‌های مختلف (۱، ۳ و ۴)	۴۸
۳-۱-۳- سنتز لیگاندهای پلی پیرازولیل بورات	۴۹
۳-۱-۴- سنتز کمپلکس‌های پلی پیرازولیل بورات با کبالت (II)	۵۱
۳-۱-۵- سنتز کمپلکس‌های پلی پیرازولیل بورات با نیکل	۵۳
۳-۱-۶- سنتز کمپلکس‌های پلی پیرازولیل بورات با فلزات روی (II)	۵۵
۳-۱-۷- سنتز کمپلکس‌های فسفین دار نقره (I)	۵۹
۳-۲- روش‌های شناسایی	۶۰
۳-۲-۱- شناسایی حلقه‌های پیرازول با استخلاف‌های مختلف	۶۰
۳-۲-۲- شناسایی لیگاندهای پلی پیرازولیل بورات	۶۲
۳-۲-۳- شناسایی کمپلکس‌های دی‌هیدروویس (۳،۵-دی متیل پیرازولیل) بورات با فلزات کبالت (II)، نیکل (II) و روی (II)	۶۵
۳-۲-۴- شناسایی کمپلکس‌های دی‌هیدروویس (۳-فنیل-۵-متیل پیرازولیل) بورات با فلزات کبالت (II)، نیکل (II) و روی (II)	۶۸
۳-۲-۵- شناسایی کمپلکس‌های هیدروتیریس (۳-فنیل-۵-متیل پیرازولیل) بورات با فلزات کبالت (II)، نیکل (II)، روی (II) و نقره (I)	۷۳
۳-۲-۶- شناسایی کمپلکس‌های هیدروویس (۳-فنیل-۵-متیل پیرازولیل) (۳،۴،۵-تری متیل پیرازولیل) بورات با فلزات نیکل (II)، روی (II) و نقره (I)	۷۵
نتیجه‌گیری و پیشنهادات :	۷۹
۴- فصل چهارم (پیوست)	۸۱
پیوست ۱: طیف IR ، ۳، ۵-دی متیل پیرازول (Pz')	۸۲
پیوست ۲: طیف IR ، ۳-متیل-۲-پنتان دی اون (۲)	۸۳
پیوست ۳: طیف IR لیگاند (۳)	۸۴

۸۵	پیوست ۴: طیف $^1\text{H NMR}$ ، ۳، ۴، ۵-تری متیل پیرازول (TMPz) (۳)
۸۶	پیوست ۵: طیف IR لیگاند (۴)
۸۷	پیوست ۶: طیف IR لیگاند (۵)
۸۸	پیوست ۷: طیف IR لیگاند (۶)
۸۹	پیوست ۸: طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند (۶)
۹۰	پیوست ۹: طیف IR لیگاند (۷)
۹۱	پیوست ۱۰: طیف IR لیگاند (۸)
۹۲	پیوست ۱۱: طیف IR کمپلکس (۹)
۹۳	پیوست ۱۲: طول پیوندها (Å) در کریستال کمپلکس $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}')_2)_2]$ (۹)
۹۴	پیوست ۱۳: زوایای پیوندی در کریستال کمپلکس $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}')_2)_2]$ (۹)
۹۵	پیوست ۱۴: بقیه زوایای پیوندی و مشخصات سلول واحد کریستال $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}')_2)_2]$ (۹)
۹۶	پیوست ۱۵: طیف IR کمپلکس (۱۲)
۹۷	پیوست ۱۶: طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس (۱۲)
۹۸	پیوست ۱۷: طیف IR کمپلکس (۱۶)
۹۹	پیوست ۱۸: طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس (۱۶)
۱۰۰	پیوست ۱۹: طیف IR کمپلکس (۱۰)
۱۰۱	پیوست ۲۰: طیف IR کمپلکس (۱۳)
۱۰۲	پیوست ۲۱: طول پیوندها (Å) در کریستال کمپلکس $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۳)
۱۰۳	پیوست ۲۲: بقیه طول پیوندها (Å) در کریستال کمپلکس $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۳)
۱۰۴	پیوست ۲۳: زوایای پیوندی در کریستال کمپلکس $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۳)
۱۰۵	پیوست ۲۴: بقیه زوایای پیوندی در کریستال کمپلکس $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۳)
۱۰۶	پیوست ۲۵: بقیه زوایای پیوندی در کریستال کمپلکس $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۳)
۱۰۷	پیوست ۲۶: بقیه زوایای پیوندی در کریستال کمپلکس $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۳)
۱۰۸	پیوست ۲۷: بقیه زوایای پیوندی و مشخصات سلول واحد کریستال $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۳)
۱۰۹	پیوست ۲۸: طیف IR کمپلکس (۱۷)

۱۱۰.....	پیوست ۲۹: طیف H NMR کمپلکس (۱۷)
۱۱۱.....	پیوست ۳۰: طیف IR کمپلکس (۱۱)
۱۱۲.....	پیوست ۳۱: طیف IR کمپلکس (۱۴)
۱۱۳.....	پیوست ۳۲: طیف IR کمپلکس (۱۸)
۱۱۴.....	پیوست ۳۳: طیف ^1H NMR کمپلکس (۱۸)
۱۱۵.....	پیوست ۳۴: طیف IR کمپلکس (۲۰)
۱۱۶.....	پیوست ۳۵: طیف ^1H NMR کمپلکس (۲۰)
۱۱۷.....	پیوست ۳۶: طیف ^{31}P NMR کمپلکس (۲۰)
۱۱۸.....	پیوست ۳۷: طیف IR کمپلکس (۱۵)
۱۱۹.....	پیوست ۳۸: طیف IR کمپلکس (۱۹)
۱۲۰.....	پیوست ۳۹: طیف IR کمپلکس (۲۱)
۱۲۱.....	پیوست ۴۰: طیف ^1H NMR کمپلکس (۲۱)
۱۲۲.....	پیوست ۴۱: طیف ^{31}P NMR کمپلکس (۲۱)
۱۲۴.....	مراجع
۱۲۷.....	چکیده انگلیسی

فهرست نشانه‌های اختصاری

Pz	پیرازول
Pz'	۳،۵-دی متیل پیرازول
TMPz	۳،۴،۵-تری متیل پیرازول
Pz ^{Ph,Me}	۳(۵-فنیل ۵(۳)-متیل پیرازول
NaPz ^{Ph,Me}	سدیم ۳(۵-فنیل ۵(۳)-متیل پیرازولات
Imd	ایمیدازول
Ind	ایندازول
Btz	۲،۱،۳-بنزوتری آزول
Bp	بیس پیرازولیل بورات
Bp*	بیس (۳، ۵-دی متیل پیرازولیل) بورات
Bp ^{tBu,Me}	بیس (۳-ترسیوبوتیل، ۵-متیل پیرازولیل) بورات
Bp ^{Ph,Me}	بیس (۳-فنیل ۵-متیل پیرازولیل) بورات
Tp	تریس پیرازولیل بورات
Tp ^{Me2}	تریس (۳،۵-دی متیل پیرازولیل) بورات
Tp ^{Ph,Me}	تریس (۳-فنیل ۵-متیل پیرازولیل) بورات
PzTp	تتراکیس پیرازولیل بورات
DMSO	دی متیل سولفوکساید
THF	تتراهیدروفوران
DMF	دی متیل فرمامید
PPh ₃	تری فنیل فسفین
IR	طیف مادون قرمز
NMR	طیف رزونانس مغناطیس هسته

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: نمونه‌هایی از علایم اختصاری هموسکورپیونات ۱۵
- جدول ۱-۲: نمونه‌هایی دیگر از علایم اختصاری هموسکورپیونات‌های ۱۵
- جدول ۱-۳: علامت اختصاری برای نمایش اسکورپیونات‌هایی که به جای حلقه‌های پیرازولیل، ایندازولیل یا بنزوتتری‌آزولیل قرار دارد. ۱۶
- جدول ۱-۴: برخی از ویژگی‌های عنصر کبالت. ۲۴
- جدول ۱-۵: برخی از ویژگی‌های عنصر نیکل. ۲۶
- جدول ۱-۶: برخی از ویژگی‌های عنصرهای روی ۲۸
- جدول ۱-۳: مقایسه قدرت اسیدی ترکیبات دارای هیدروژن α با سایر انواع اسیدها. ۴۷
- جدول ۳-۲: پیک‌های شاخص ترکیب (۲) ۶۱
- جدول ۳-۳: پیک‌های شاخص لیگاند دی‌هیدروبیس(۳-فنیل-۵-متیل پیرازولیل)بورات (۶) ۶۳
- جدول ۳-۴: مشخصات طیفی کمپلکس (۱۲) ۶۵
- جدول ۳-۵: مشخصات سلول واحد کریستال $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}')_2)_2]$ (۹) ۶۷
- جدول ۳-۶: برخی زوایای پیوندی در کریستال کمپلکس $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}')_2)_2]$ (۹) ۶۸
- جدول ۳-۷: طول پیوندها (Å) در کریستال کمپلکس $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}')_2)_2]$ (۹) ۶۸
- جدول ۳-۸: مشخصات طیفی کمپلکس $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۷) ۶۹
- جدول ۳-۹: مشخصات سلول واحد کریستال $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۳) ۷۲
- جدول ۳-۱۰: برخی زوایای پیوندی در کریستال کمپلکس $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۳) ۷۲
- جدول ۳-۱۱: طول برخی پیوندها (Å) در کریستال کمپلکس $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۳) ۷۳
- جدول ۳-۱۲: مشخصات طیفی کمپلکس $[\text{Zn}\{\text{HB}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_3\}\text{Cl}]$ (۱۸) ۷۳
- جدول ۳-۱۳: مشخصات طیفی کمپلکس (۲۱) ۷۶

فهرست شکل‌ها

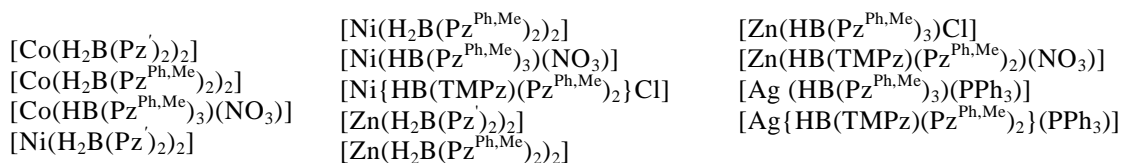
- شکل ۱-۱: انواع هتروسیکل‌های پنج عضوی ۲
- شکل ۲-۱: ساختار پیرازول ۲
- شکل ۳-۱: واکنش تهیه پیرازول ۳
- شکل ۴-۱: ساختار ایمیدازول ۳
- شکل ۵-۱: واکنش تهیه ایمیدازول استخلاف دار ۴
- شکل ۶-۱: ساختار ایندازول ۴
- شکل ۷-۱: واکنش تهیه ایندازول ۴
- شکل ۸-۱: ساختار تری‌آزول ۴
- شکل ۹-۱: ساختار بنزوتری‌آزول ۵
- شکل ۱۰-۱: ساختار پیرازولات ۵
- شکل ۱۱-۱: کوئوردیناسیون پیرازولات‌ها ۶
- شکل ۱۲-۱: حالت‌های کوئوردیناسیون بین η^1 و η^2 ۷
- شکل ۱۳-۱: ساختار کلی پلی‌پیرازولیل‌بورات ۷
- شکل ۱۴-۱: ساختار (a) پیرازابول (b) اسید آزاد اسکورپیونات (c) کمپلکس اسکورپیونات ۸
- شکل ۱۵-۱: ساختار عمومی پلی‌پیرازولیل‌بورات‌ها ۸
- شکل ۱۶-۱: شمای کلی پیوند در لیگاندهای پلی‌پیرازولیل‌بورات ۹
- شکل ۱۷-۱: روش سنتز لیگاندهای پلی‌پیرازولیل‌بورات ۱۰
- شکل ۱۸-۱: شمای کلی لیگاندهای بیس پیرازولیل‌بورات ۱۰
- شکل ۱۹-۱: شمای کلی لیگاندهای تریس پیرازولیل‌بورات ۱۱
- شکل ۲۰-۱: روش‌های اتصال هموسکورپیونات‌ها به فلز ۱۲
- شکل ۲۱-۱: ساختار لیگاندهای هتروسکورپیونات ۱۲
- شکل ۲۲-۱: نحوه اتصال هتروسکورپیونات‌ها به فلز ۱۳
- شکل ۲۳-۱: نام اختصاری دو نمونه لیگاند هموسکورپیونات و هتروسکورپیونات ۱۳
- شکل ۲۴-۱: نام اختصاری هتروسکورپیونات ۱۴

- شکل ۱-۲۵: علامت اختصاری عمومی برای نمایش هموسکورپیونات‌ها..... ۱۴
- شکل ۱-۲۶: علامت اختصاری هموسکورپیونات‌هایی که حلقه پیرازولیل دارای نیتروژن بیشتری است..... ۱۵
- شکل ۱-۲۷: نمایش اسکورپیونات‌هایی که به جای حلقه‌های پیرازولیل، ایندازولیل یا بنزوتتری‌آزولیل قرار دارد..... ۱۶
- شکل ۱-۲۸: کمپلکس‌های پلی پیرازولیل بورات برای کاتالیز واکنش بوخنر..... ۱۸
- شکل ۱-۲۹: ساختار کمپلکس $[\text{TpFe}]_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OOCR})$ ۲۰
- شکل ۱-۳۰: کمپلکس مس به عنوان مدل برای گالاکتوز اکسیداز..... ۲۰
- شکل ۱-۳۱: لیگاند اسکورپیونات برای فعالسازی C-H..... ۲۱
- شکل ۱-۳۲: فیلم تهیه شده به روش MOCVD..... ۲۳
- شکل ۱-۳۳: ساختار تترا آکوابیس (هیدروتیریس (۳-ترسیوبوتیل-۴-سیانو پیرازولیل) بورات) کبالت (II)..... ۲۵
- شکل ۱-۳۴: ساختار دی آکوابیس (هیدروتیریس (۳-ترسیوبوتیل-۴-سیانو پیرازولیل) بورات) بیس متانول کبالت (II)..... ۲۵
- شکل ۱-۳۵: کمپلکس‌های $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{NiS}_2\text{CNEt}_2$ و $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{NiS}_2\text{COEt}$ ۲۷
- شکل ۱-۳۶: ساختار کریستال کمپلکس Zn با مشتقی از لیگاند تیریس پیرازولیل بورات..... ۲۹
- شکل ۱-۳۷: ساختار کریستال کمپلکس $[\text{Ag}(\text{HB}(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3)(\text{OSMe}_2)]$ ۳۰
- شکل ۱-۳۸: کمپلکسی از لیگاند تیریس (۳،۵-دی متیل پیرازولیل) بورات با نقره..... ۳۱
- شکل ۱-۳۹: کمپلکسی از لیگاند پلی پیرازولیل بورات و فسفین با نقره..... ۳۱
- شکل ۱-۴۰: چگونگی همپوشانی اوربیتال فلز با اوربیتال فسفر..... ۳۲
- شکل ۳-۱-۱: یونش یک هیدروژن α توسط یک باز..... ۴۵
- شکل ۳-۲-۱ (۲) ساختارهای رزونانسی (۳) ساختار هیبرید رزونانسی کربانیون حاصل از یونش هیدروژن α ۴۶
- شکل ۳-۳-۱: ساختار کمپلکس $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}')_2)_2]$ ۵۲
- شکل ۳-۳-۲: ساختار پیش بینی شده برای کمپلکس $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}')_2)_2]$ ۵۲
- شکل ۳-۳-۳: ساختار کمپلکس $[\text{Co}\{\text{HB}(3,5\text{-di-tBupz})(3\text{-Phpz})_2\}(\text{NCS})]$ ۵۳
- شکل ۳-۳-۴: ساختار کمپلکس $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ ۵۴
- شکل ۳-۳-۵: ساختار پیش بینی شده برای کمپلکس $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}')_2)_2]$ ۵۴
- شکل ۳-۳-۸: ساختار برخی کمپلکس‌های پلی پیرازولیل بورات با نیکل (II)..... ۵۵
- شکل ۳-۳-۹: ساختار پیش بینی شده برای کمپلکس $[\text{Ni}\{\text{HB}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_3\}(\text{NO}_3)]$ ۵۵

- شکل ۳-۱۰: ساختار پیش‌بینی شده برای کمپلکس $[\text{Ni}\{\text{HB}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2(\text{TMPz})\}\text{Cl}]$ ۵۵
- شکل ۳-۱۱: ساختار کریستال کمپلکس $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz})_2)_2]$ ۵۷
- شکل ۳-۱۲: ساختار حالت جامد کمپلکس $[\text{Zn}(\text{HB}(\text{Pz}')_3)\text{Cl}]$ ۵۷
- شکل ۳-۱۳: ساختار پیش‌بینی شده برای کمپلکس $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}')_2)_2]$ ۵۷
- شکل ۳-۱۴: ساختار پیش‌بینی شده برای کمپلکس $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{PH,Me}})_2)_2]$ ۵۸
- شکل ۳-۱۵: ساختار پیش‌بینی شده برای کمپلکس $[\text{Zn}\{\text{HB}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_3\}\text{Cl}]$ ۵۸
- شکل ۳-۱۶: ساختار پیش‌بینی شده برای کمپلکس $[\text{Zn}\{\text{HB}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2(\text{TMPz})\}(\text{NO}_3)]$ ۵۸
- شکل ۳-۱۷: ساختار کمپلکس پلی پیرازولیل بورات با نقره [۶۳] ۶۰
- شکل ۳-۱۸: ساختار پیش‌بینی شده برای کمپلکس $[\text{Ag}\{\text{HB}(\text{Pz}^{\text{PH,Me}})_2(\text{TMPz})\}(\text{PPh}_3)]$ ۶۰
- شکل ۳-۱۹: طیف IR ترکیب (۵) ۳-فنیل-۵-متیل پیرازول (۴) ۶۱
- شکل ۳-۲۰: طیف IR لیگاند دی‌هیدروویس (۳) ۳-فنیل-۵-متیل پیرازولیل (۶) بورات ۶۳
- شکل ۳-۲۱: طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند دی‌هیدروویس (۳) ۳-فنیل-۵-متیل پیرازولیل (۶) بورات ۶۴
- شکل ۳-۲۲: طیف IR کمپلکس (۱۲) ۶۵
- شکل ۳-۲۳: طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس (۱۲) ۶۶
- شکل ۳-۲۴: ساختار کریستال کمپلکس $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}')_2)_2]$ (۹) ۶۷
- شکل ۳-۲۵: طیف IR کمپلکس $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۷) ۶۹
- شکل ۳-۲۶: طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۷) ۷۰
- شکل ۳-۲۷: ساختار کریستال کمپلکس $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ (۱۳) ۷۱
- شکل ۳-۲۸: طیف IR کمپلکس $[\text{Zn}\{\text{HB}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_3\}\text{Cl}]$ (۱۸) ۷۴
- شکل ۳-۲۹: طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Zn}\{\text{HB}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_3\}\text{Cl}]$ (۱۸) ۷۵
- شکل ۳-۳۰: طیف IR کمپلکس (۲۱) ۷۶
- شکل ۳-۳۱: طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Ag}\{\text{HB}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2(\text{TMPz})\}(\text{PPh}_3)]$ (۲۱) ۷۷
- شکل ۳-۳۲: طیف $^{31}\text{P NMR}$ کمپلکس $[\text{Ag}\{\text{HB}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2(\text{TMPz})\}(\text{PPh}_3)]$ (۲۱) ۷۸

چکیده :

کمپلکس‌های حاصل از پلی‌پیرازولیل بورات با فلزات خواص و کاربردهای متنوع و مهمی دارند که از آن جمله می‌توان به خواص ضد میکروبی و استفاده از آن در صنایع دارویی و کاربردهای فراوان آنها در حوزه‌های بیوشیمی، ضدقارچ‌ها، آنتی‌تومورها و کاتالیزها اشاره کرد. در این پروژه ابتدا سعی شد لیگاندهای جدید هیدروویس (۳-فنیل-۵-متیل پیرازولیل) (۳،۴،۵-تری‌متیل پیرازولیل) بورات و هیدروتیریس (۳-فنیل-۵-متیل پیرازولیل) بورات و نیز لیگاندهای دی‌هیدروویس (۳-فنیل-۵-متیل پیرازولیل) بورات و دی‌هیدروویس (۳،۵-دی‌متیل پیرازولیل) بورات سنتز شود که برای تهیه این لیگاندها از هتروسیکل (۵-فنیل-۳-۵-متیل پیرازول، ۳،۴،۵-تری‌متیل پیرازول و ۳،۵-دی‌متیل پیرازول استفاده شد و پس از آن با استفاده از این لیگاندها کمپلکس‌های اسکورپیونات زیر برای اولین بار سنتز شدند.



طیف‌های IR، ^1H NMR و ^{31}P NMR و آنالیز عنصری (CHN) برخی از کمپلکس‌ها ثبت شد. همچنین تک بلورهای مناسب از کمپلکس‌های $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz})_2)_2]$ و $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{Pz}^{\text{Ph,Me}})_2)_2]$ تهیه و ساختار حالت جامد آنها تعیین گردید.

واژگان کلیدی : لیگاندهای پلی‌پیرازولیل بورات، کمپلکس‌های پلی‌پیرازولیل بورات، اسکورپیونات، کمپلکس‌های نیکل، کمپلکس‌های کبالت، کمپلکس‌های روی، کمپلکس‌های نقره، ساختار بلور.

مقدمه

فصل اول

فصل اول

۱-مقدمه

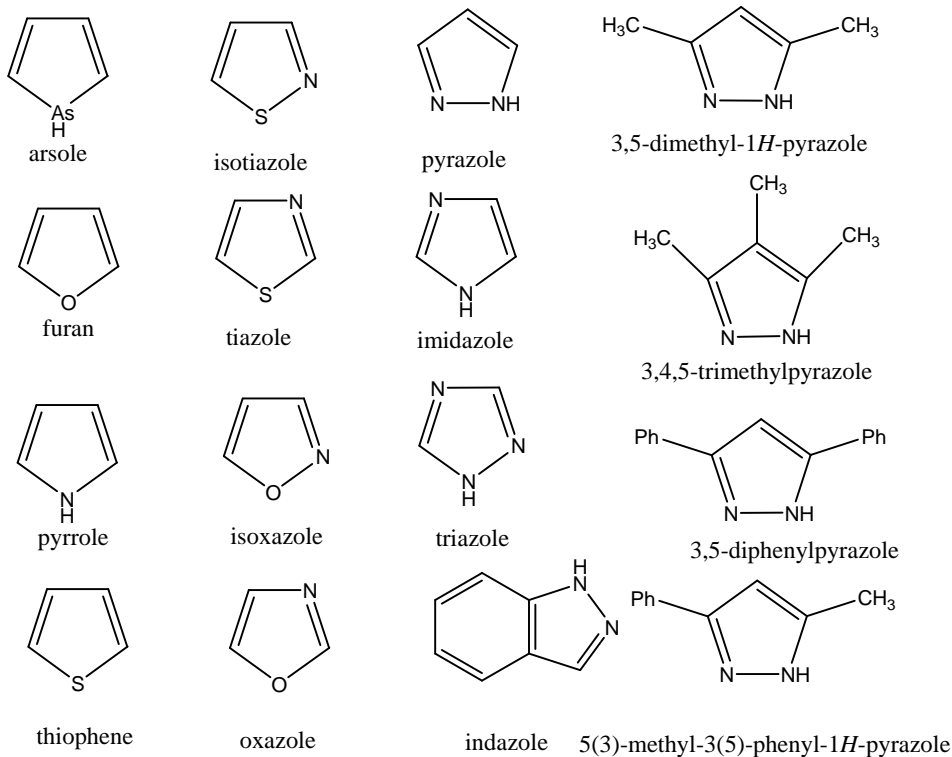
با توجه به تنوع لیگاندها و کمپلکس‌های پلی پیرازولیل بورات به دلیل امکان استخلاف‌های مختلف و متنوع بر روی بور و حلقه‌ی پیرازولیل و نیز با عنایت به کاربرد گسترده این ترکیبات، در این پروژه لیگاندها و کمپلکس‌های جدیدی از این دست تهیه و شناسایی شده، و برای معرفی آنها توضیحاتی در مورد لیگاندها و فلزات استفاده شده در تهیه کمپلکس‌ها و ویژگی آنها در ذیل ارائه می‌گردد.

۱-۱- شیمی هتروسیکل‌ها

هر سیستم حلقوی حاوی حداقل یک هترو اتم مثل نیتروژن، اکسیژن یا گوگرد را می‌توان هتروسیکل نامید [۱].

هتروسیکل‌ها براساس تعداد اتم حلقه در چهار گروه هتروسیکل‌های سه تا شش عضوی طبقه‌بندی می‌شوند و هتروسیکل‌های پنج عضوی غیراشباع، بخاطر آروماتیسیته دارای پایداری بالایی هستند و به دلیل مشابهت با هتروسیکل‌های سیستم‌های زیستی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در واقع

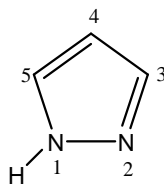
دارای کاربردهای وسیع دارویی و صنعتی هستند. اگر در ترکیب هتروسیکل پنج عضوی، دو هترو اتم وجود داشته باشد خانواده آزولها حاصل می‌شود که عمدتاً به عنوان داروهای مسکن درد و پیش زمینه آنزیم α -14 دی متیلاز^۱ که تولید کننده ارگسترول^۲ (پیش ماده ویتامین D₂) هستند به کار می‌رود. شکل ۱-۱ انواع هتروسیکل‌های پنج اتمی را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱: انواع هتروسیکل‌های پنج عضوی

برخی از هتروسیکل‌ها در زیر به اختصار مورد بررسی قرار می‌گیرند:

۱-۱-۱- پیرازول^۳



شکل ۱-۲: ساختار پیرازول

1) 14- α dimethylase
2) ergostrol
3) Pyrazole