

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

مطالعه‌ی کمپلکس شدن کبالت (II) با آمین حلقوی $C_{48}H_{48}N_6$

توسط:

مرضیه احمدنیا فیض آباد

استاد راهنما:

دکتر عظیم ملک زاده

استاد مشاور:

دکتر کیومرث اسکندری

تیرماه ۱۳۹۰

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

مطالعه‌ی کمپلکس شدن کبالت (II) با آمین حلقوی $C_{48}H_{48}N_6$

توسط:

مرضیه احمدنیا فیض‌آباد

استاد راهنما:

دکتر عزیزعلی ملک زاده

استاد مشاور:

دکتر کیومرث اسکندری

تیرماه ۱۳۹۰

به نام خدا

مطالعه‌ی کمپلکس شدن کبالت (II) با آمین حلقوی $C_{48}H_{48}N_6$

به وسیله‌ی

مرضیه احمدنیا فیض آباد

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی

شیمی معدنی

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تایید شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر عظیم ملک زاده، استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد راهنما):

دکتر ربابه علیزاده، استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور):

دکتر بیتا شفاعتیان، استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور):

دکتر احمد سلیمان پور، استادیار شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی):

تیر ماه ۱۳۹۰

تقدیم به مادر: که در زمان میاتش هر آنچه در توان داشت سخاوتمندانه برای موفقیت فرزندانش هزینه کرد و افسوس که خیلی زود از دیدارش محروم شدم. امیدوارم که رومش همیشه شاد باشد.

تقدیم به پدر: که عمر فویش را در راه موفقیت اینجانب و دیگر فرزندانم صرف نمود.

تقدیم به همسر: که در این مرحله از تحصیل صمیمانه همراه بود.

و

تقدیم به تمام کسانی که جان فویش را سخاوتمندانه تقدیم هموطنانشان نمودند و جاودانه شدند.

سپاسگزاری

خدایا:

تو خود می دانی که ابتدا با اتکا به تو قدم در راه ادامه تحصیل در این شرایط از زندگی نهادم بنابراین هزاران سپاس که موفقم گرداندی، امید که این موفقیت در راه رضا و خوشنودی و نزدیکی به تو باشد.

از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر ملک زاده که با زحمات فراوان اینجانب را یاری نموده و با تواضع و فروتنی در به نتیجه رساندن این پایان نامه مساعدت فرمودند سپاسگزارم.

از اساتید گرانقدر خانم دکتر علیزاده و خانم دکتر شفاعتیان که زحمت مطالعه و داوری این پایان نامه را برعهده داشتند صمیمانه متشکرم.

از جناب آقای دکتر سلیمان پور که به عنوان نماینده محترم تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاع اینجانب حضور داشتند متشکرم.

از اساتید محترم بخش شیمی که افتخار شاگردی اشان را داشتم سپاسگزارم.

از همسر و فرزندان عزیزم که در این مرحله از تحصیل همراهم بودند نیز متشکرم.

چکیده

مطالعه‌ی کمپلکس شدن کبالت (II) با آمین حلقوی $C_{48}H_{48}N_6$

به وسیله‌ی:

مرضیه احمدنیا فیض آباد

واژگان کلیدی: کبالت، آمین حلقوی، کمپلکس، چهاروجهی، طیف جذبی، سطح جدایی، ایزوورتزیتان.

در این کار پژوهشی، برهم کنش آمین حلقوی $C_{48}H_{48}N_6$ (۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزا بنزیل ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزا آزا تترا سیکلو [۳،۱۱،۵،۹،۰،۰،۵،۵]) دودکان، که به عنوان هگزا بنزیل هگزا آزا ایزو ورتزیتان (HBIW) شناخته می‌شود، با کبالت (II) بررسی شد. این کمپلکس شدن در سطح جدایی دوفاز صورت گرفت. حضور آنیون هالوژن برای این کمپلکس شدن ضروری است. محلول بی رنگ HBIW در کلروفرم یا دی‌کلرومتان طی مجاورت با کلرید کبالت (II) شش آبه جامد، رنگی شد. هیچ گونه تغییر رنگی از مجاورت حلال کلروفرم یا دی‌کلرومتان با کلرید کبالت (II) شش آبه جامد مشاهده نشد. هم چنین، هیچ گونه تغییر رنگی از مجاورت محلول بی رنگ HBIW در کلروفرم با نمک‌های دیگر کبالت (II)، نظیر نیترات کبالت (II) شش آبه، مشاهده نشد. ولی با افزایش برمید یا یدید پتاسیم به این مخلوط، برهم کنش بین HBIW و کبالت (II) انجام و محلول رنگی شد. کمپلکس رنگی پس از تشکیل از محلول جدا شده، خالص سازی شد و ترکیب درصد اجزای تشکیل دهنده آن با روش‌های آنالیز عنصری CHN، جذب اتمی، ICP و پتانسیومتری مطالعه شد. نتایج، تشکیل کمپلکسی با نسبت مولی ۱:۲ فلز به لیگاند به هالوژن را نشان می‌دهد. افزایش جذب محلول با زمان در ناحیه ۴۵۰-۷۵۰ nm نشان دهنده‌ی تشکیل کمپلکسی چهار وجهی است. یک مرکز کبالت (II) پر اسپین شبه چهاروجهی با تقارن C_{2v} در حالت محلول و جامد شناسایی شد. ساختار نهایی توسط محاسبات تایید شد به طوری که انحراف از تقارن C_{2v} به وسیله‌ی طیف جذبی حالت جامد هم تایید شد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: (مقدمه).....
۲	۱-۱- کبالت، کاربردها و ترکیبات.....
۴	۲-۱- مطالعه‌ی ساختار کمپلکس‌های کبالت (II) چهاروجهی.....
۵	۳-۱- آمین‌های حلقوی.....
۷	۴-۱- آمین حلقوی HBIW.....
۸	فصل دوم: (بخش تجربی).....
۹	۱-۲- مواد لازم.....
۹	۲-۲- حلال‌های استفاده شده.....
۹	۳-۲- سنتز لیگاند HBIW.....
۹	۴-۲- سنتز کمپلکس‌ها.....
۹	۱-۴-۲- سنتز کمپلکس حاصل از برهم‌کنش لیگاند HBIW و کلرید کبالت (II) شش‌آبه.....
۱۰	۲-۴-۲- سنتز کمپلکس‌های حاصل از برهم‌کنش لیگاند HBIW و نیترات کبالت (II) شش‌آبه در حضور برمید پتاسیم یا یدید پتاسیم.....
۱۱	۵-۲- تهیه تک بلور.....
۱۱	۶-۲- دستگاه‌ها و آنالیزهای انجام شده.....
۱۱	۱-۶-۲- اندازه‌گیری نقطه‌ی ذوب.....
۱۱	۲-۶-۲- طیف بینی FTIR.....
۱۱	۳-۶-۲- طیف $^1\text{H-NMR}$
۱۱	۴-۶-۲- آنالیز عنصری CHN.....
۱۱	۵-۶-۲- آنالیز جذب اتمی و پلاسما‌ی جفت شده القایی.....
۱۲	۶-۶-۲- طیف‌بینی جذبی (Uv-Vis).....
۱۲	۷-۶-۲- اندازه‌گیری هدایت الکتریکی.....
۱۳	فصل سوم: (بخش بحث و نتیجه‌گیری).....
۱۴	۱-۳- سنتز کمپلکس حاصل از برهم‌کنش لیگاند HBIW و کلرید کبالت (II) شش‌آبه.....
۱۶	۲-۳- سنتز کمپلکس‌های حاصل از برهم‌کنش لیگاند HBIW و نیترات کبالت (II) شش‌آبه در

	حضور برمید پتاسیم یا یدید پتاسیم.....
۱۸	۱-۲-۳- طیف Uv-Vis کمپلکس یددار در حالت جامد.....
۱۹	۳-۳- طیف FTIR لیگاند HBIW.....
۲۰	۴-۳- طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند HBIW.....
۲۱	۵-۳- بررسی طیف Uv-Vis لیگاند HBIW.....
۲۱	۶-۳- آنالیز عنصری کمپلکس کلردار.....
۲۴	۷-۳- طیف بینی FTIR.....
۲۵	۸-۳- بررسی طیف جذبی.....
۲۵	۱-۸-۳- طیف ناحیه‌ی مرئی.....
۲۷	۲-۸-۳- طیف ناحیه‌ی فرابنفش.....
۲۹	۳-۸-۳- اثر حلال و غلظت بر طیف جذبی.....
۳۰	۴-۸-۳- طیف Uv-Vis کمپلکس HBIWCoCl_2 جامد.....
۳۰	۵-۸-۳- بررسی سینتیک واکنش سنتز HBIWCoCl_2
۳۱	۶-۸-۳- مقایسه‌ی طیف مرئی و فرابنفش HBIWCoCl_2 ، HBIWCoBr_2 و HBIWCoI_2
۳۲	۹-۳- بررسی رسانایی کمپلکس HBIWCoCl_2 در استون.....
۳۳	۱۰-۳- بررسی تک بلور.....
۴۰	منابع و مراجع.....
۴۴	پیوست.....

فهرست جدول‌ها

صفحه

عنوان و شماره

جدول ۱-۱: حالت اکسایش، عدد کوئوردیناسیون و شیمی فضایی برخی از ترکیبات کبالت.....	۳
جدول ۱-۳: درصد‌های تئوری و تجربی عناصر و درصد خطا برای هریک از کمپلکس‌های پیشنهاد شده.....	۲۲
جدول ۲-۳: جدول انتقالات کمپلکس‌های چهاروجهی کبالت (II).....	۲۶
جدول ۳-۳: (جدول ارتباط گروه T_d ، C_{2v} و C_{3v}).....	۲۷
جدول ۴-۳: شکافتگی ν_3 با آرایش d^7 چهاروجهی در تقارن C_{2v}	۲۷
جدول ۵-۳: حداقل طول موجی که می‌توان از حلال‌ها استفاده کرد.....	۲۹
جدول ۶-۳: بررسی رسانایی الکتریکی $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ و $HBIWCoCl_2$ در استون.....	۳۳
جدول ۷-۳: طول پیوندها طبق مرجع ۲۹.....	۳۵
جدول ۸-۳: جدول پیوندها در بلور $C_{48}H_{48}N_6H_2OI$	۳۸

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

۳	شکل ۱-۱:..... (a) اولین هگزول، نخستین ترکیب کایرال بدون کربن (b) دومین ترکیب هگزول (c) اولین مثال از کمپلکس‌های چهار وجهی کم اسپین
۶	شکل ۲-۱: واکنش تولید HNIW و نقش حدواسطی HBIW در این واکنش.....
۷	شکل ۳-۱: شماره گذاری اتم‌های HBIW طبق مرجع‌های ۱۴ و ۱۵.....
۱۵	شکل ۱-۳: طیف جذبی حاصل از مجاورت $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ جامد با محلول. لیگاند HBIW در حلال دی‌کلرومتان در فواصل زمانی مشخص.....
۱۵	شکل ۲-۳: طیف جذبی حاصل از مجاورت $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ جامد با محلول ۰/۰۱ مولار لیگاند HBIW در حلال کلروفرم در فواصل زمانی مشخص.....
۱۶	شکل ۳-۳: طیف جذبی حاصل از مجاورت $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ جامد با محلول ۰/۰۱ مولار لیگاند HBIW در حضور برمید پتاسیم در حلال کلروفرم با افزایش زمان.....
۱۷	شکل ۴-۳: طیف جذبی حاصل از مجاورت $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ جامد با محلول ۰/۰۱ مولار لیگاند HBIW در حضور یدید پتاسیم در حلال کلروفرم با افزایش زمان.....
۱۸	شکل ۵-۳: طیف جذبی کمپلکس جامد حاصل از مجاورت $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ جامد با محلول لیگاند HBIW در حضور یدید پتاسیم.....
۱۸	شکل ۶-۳: مقایسه‌ی طیف جذبی کمپلکس جامد حاصل از مجاورت $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ جامد با محلول لیگاند HBIW در حضور یدید پتاسیم با طیف حالت محلول تقریباً در اواخر واکنش.....
۱۹	شکل ۷-۳: طیف FTIR لیگاند HBIW.....
۲۰	شکل ۸-۳: طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند HBIW.....
۲۱	شکل ۹-۳: طیف Uv-Vis لیگاند HBIW.....
۲۲	شکل ۱۰-۳: آرایش فضایی اتم‌های لیگاند HBIW.....
۲۳	شکل ۱۱-۳: شکل هندسی بهینه شده‌ی لیگاند HBIW.....
۲۴	شکل ۱۲-۳: شکل هندسی بهینه شده‌ی کمپلکس HBIWCoCl_2 شکل ۱۳-۳: طیف FTIR: (a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) لیگاند HBIW, (c) HBIWCoCl_2 .
۲۵	شکل ۱۳-۳: طیف FTIR: (d) HBIWCOBr_2 , (e) HBIWCOI_2
۲۷	شکل ۱۴-۳: طیف ناحیه‌ی فرابنفش کمپلکس HBIWCoCl_2
۲۸	شکل ۱۵-۳: طیف ناحیه‌ی فرابنفش کمپلکس HBIWCoBr_2

- شکل ۳-۱۶: طیف ناحیه‌ی فرابنفش کمپلکس HBIWCoI_2 ۲۸
- شکل ۳-۱۷: طیف جذبی کمپلکس HBIWCoCl_2 جامد ۳۰
- شکل ۳-۱۸: نمودار جذب برحسب زمان کمپلکس HBIWCoCl_2 در طول موج ۶۶۶ نانومتر ۳۱
- شکل ۳-۱۹: مقایسه‌ی انتقالات $d \rightarrow d$ کمپلکس‌های HBIWCoCl_2 ، HBIWCoBr_2 و HBIWCoI_2 ۳۲
- شکل ۳-۲۰: طیف جذبی کمپلکس HBIWCoCl_2 در حلال استون ۳۳
- شکل ۳-۲۱: مراحل رسیدن به نمک ایمیدازولیوم از محلول HBIW در کلروفرم در مجاورت KI و $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ۳۵
- شکل ۳-۲۲: ساختار بلور جداشده از محلول کمپلکس HBIWCoI_2 با فرمول $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{H}_2\text{OI}$ ۳۶
- شکل ۳-۲۳: نمایش سلول واحد بلور $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{H}_2\text{OI}$ از محور a ۳۷
- شکل ۳-۲۴: نمایش سلول واحد بلور $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{H}_2\text{OI}$ از محور b ۳۷

بخش اول

مقدمه

۱-۱- کبالت، کاربردها و ترکیبات:

فلز کبالت در سال ۱۷۳۵ توسط برانت^۱ کشف شد. این عنصر در گروه نهم و دوره یا تناوب چهارم جدول تناوبی قرار دارد. فلزی سخت، خاکستری نقره‌ای (آبی کم رنگ) با فعالیت شیمیایی کم‌تر از آهن و در شرایط معمولی پایدار است. آلیاژ آن با آهن، نیکل و فلزات دیگر تحت عنوان آلنیکو^۲، آلیاژی با قدرت مغناطیسی غیر معمول و کاربردهای فراوان شناخته شده است. از این فلز برای ساخت ابزار برش در دمای بالا و در استیل‌های ضد زنگ و به علت استحکام، ویژگی ظاهری و مقاومت در برابر خوردگی در آبکاری استفاده می‌شود. نمک‌های کبالت برای رنگ آمیزی (رنگ آبی) چینی و سفال به کار می‌رود. حالت‌های اکسایش متفاوت ۰، ۱، ۲، ۳ و ۴ در ترکیبات کبالت مشاهده شده است. هم چنین ساختارهای هندسی کوئوردیناسیون متعدد، مانند خطی، مثلثی مسطح، چهار وجهی، مربع مسطح، هرم مربع القاعده، دو هرمی مثلثی، هشت وجهی و دوازده وجهی در ترکیبات کبالت مشاهده شده است (جدول ۱-۱) [۱،۲].

برخی از کمپلکس‌های کبالت مورد توجه می‌باشد. مثلاً اولین ایزومر نوری در کمپلکس‌ها، کمپلکسی چهار هسته‌ای از کبالت بود که هگزول نامیده شد و در سال ۱۹۱۴ توسط آلفرد ورنر تعیین شد. اولین هگزول نخستین ترکیب کایرالی است که هیچ اتم کربنی نداشت. دومین هگزول نیز، کمپلکسی شش هسته‌ای از کبالت، در سال ۲۰۰۴ بررسی شد [۳]. ترکیب $[\text{Co}(1\text{-norbornyl})_4]$ ، کمپلکس تولید شده از واکنش $1\text{-norbornyllithium}$ و CoCl_2 در حلال THF، کمپلکسی از کبالت (IV) با لیگاند ۱-نوربورنیل، یک بی سیکلو [۱.۲.۲] هپت-۱-ایل، اولین مثال از کمپلکس‌های چهار وجهی کم اسپین کبالت (IV) است (شکل ۱-۱) [۲،۴]. متداول‌ترین ساختارهای هندسی کوئوردیناسیون کبالت، چهار وجهی و هشت وجهی و معمول ترین حالت‌های اکسایش آن ۲+ و ۳+ است. بر خلاف ترکیب‌های Co(II) ، ترکیب‌های ساده‌ی Co(III) محدود و ناپایدار بوده و فقط کمپلکس‌های کم اسپین آن پایدارند. در کمپلکس‌های بزرگ‌تر، مانند کمپلکس حاصل از واکنش $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ با EDTA، ثابت تشکیل (پایداری)، K_{stab} حدود 10^{26} است. ولی در خصوص تشکیل کمپلکس حاصل از واکنش $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ با EDTA ثابت پایداری حدود 10^{16} است [۵]. از حل کردن فلز کبالت در هیدروکسید یا کربنات کبالت در اسیدهای رقیق، یون اکوئو صورتی رنگ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ به دست می‌آید. این یون از

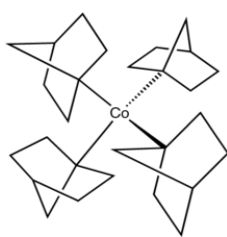
¹ Brant.

² Alnico.

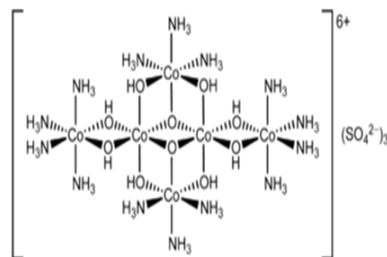
مهم‌ترین یون کمپلکس‌های کبالت است. نمک کلرید آن، $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ، به عنوان ماده اولیه برای سنتز نمک‌های زیادی از کبالت به کار می‌رود. کلرید کبالت (II) شش آبه در حالت جامد به صورت ترکیب ترانس $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ است. به سرعت در آب و الکل حل و در دمای اتاق محلول قرمز رنگ تولید می‌کند. در صورت گرم شدن آبی می‌شود. کلرید کبالت (II) خشک، جاذب الرطوبه بوده و در آبکاری کبالت استفاده می‌شود. کمپلکس‌های هشت وجهی و چهار وجهی کبالت از نظر پایداری اختلاف کوچکی با یکدیگر دارند و با یک لیگاند معین، هر دو آرایش ممکن است در حال تعادل با یکدیگر باشند [۸، ۲].

جدول ۱-۱: حالت اکسایش، عدد کوئوردیناسیون و شیمی فضایی برخی از ترکیبات کبالت

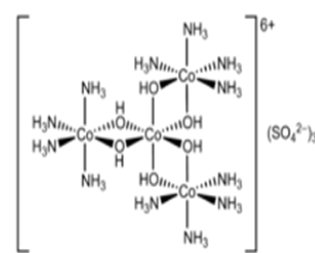
فرمول	حالت اکسایش	آرایش الکترونی فلز مرکزی	عدد کوئوردیناسیون	شیمی فضایی
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	-۱	d^{10}	۴	چهار وجهی
$\text{Co}(\text{Pme}_3)_4$	۰	d^9	۴	چهار وجهی
$[\text{Co}(\text{NCMe})_5]^+$	+۱	d^8	۵	دو هرمی مثلثی
$[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	+۲	d^7	۲	خطی
$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$	+۲	d^7	۵	هرم با قاعده‌ی مربع
$[\text{Co}(\text{phthalocyanine})]$	+۲	d^7	۴	مربعی
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	+۳	d^6	۶	هشت وجهی
$[\text{CoF}_6]^{2-}$	+۴	d^5	۶	هشت وجهی



(c) اولین مثال از کمپلکس‌های چهار وجهی کم اسپین.



(b) دومین ترکیب هگزول.



(a) اولین هگزول، نخستین ترکیب کایرال بدون کرین.

شکل ۱-۱

یون Co^{2+} تنها یون d^7 است که به طور معمول یافت و از بهترین یون‌های فلزی مطالعه شده از نظر تئوری میدان لیگاند است. کمپلکس‌های آن با ساختارهای هندسی و

کوئوردیناسیون متفاوت، نقش‌های مهمی را در سنتزهای آلی، سینتیک معدنی و مکانیسم‌های واکنش دارند. مثلاً CoN_2Cl_2 ، کمپلکس چهاروجهی Co(II) ، کاربردهایی به عنوان کاتالیزور دارد [۶]. این کمپلکس‌ها از مؤثرترین کاتالیست‌های اکسایش استفاده شده در رابطه با اکسید کننده‌های ملایمی مانند O_2 و H_2O_2 در صنعت و کاربردهای کاتالیزی می‌باشند. به طور کلاسیک Co(II) به عنوان مدلی برای پروتئین‌های آهن دار حمل کننده O_2 به کار می‌رود [۷]. کبالت از عناصر ضروری برای حیات می‌باشد که اعمال بیولوژیکی متعددی را بر عهده دارد. مشهورترین عمل بیولوژیکی کبالت مداخله‌ی کامل آن در کوآنزیم‌های وابسته به ویتامین B_{12} است که در آن Co(II) ساختار هشت وجهی دارد [۸]. کمپلکس‌های چهاروجهی کبالت مورد توجه هستند. زیرا این کمپلکس‌ها در مقایسه با کمپلکس‌های هشت وجهی مشابه، دارای انرژی میدان بلور متفاوت، کم‌تر مطالعه شده‌اند. هم چنین یون‌های با تقارن چهاروجهی کامل، مثل CoCl_4^{2-} یا شبه چهاروجهی یا هرم منحرف شده گزارش شده‌اند که خواص مغناطیسی جالبی به دلیل ارتباطات حالت اسپین دارند [۶].

۱-۲- مطالعه‌ی ساختار کمپلکس‌های کبالت (II) چهاروجهی:

بررسی ساختار کمپلکس‌های کبالت (II) با مطالعه‌ی طیف این کمپلکس‌ها انجام شد. به عنوان مثال مطالعه‌ی هالیدهای کبالت در حلال‌های آلی اولین بار توسط کاتزین^۱ در سال ۱۹۵۰ انجام شد. در طی دهه‌ی پنجاه او یکی از اولین محققینی بود که اطلاعات اسپکتروسکوپی نوری را برای آنالیز ساختار نمک‌های کبالت به کار برد، وی با حل کردن موادی مانند کلرید کبالت (II) شش آبه در حلال‌های مختلف با یا بدون یون کلرید اضافه و تولید محلول‌هایی با رنگ‌های متفاوت صورتی و آبی، در مورد ساختار آن‌ها بحث نمود. یک دهه بعد تروتیا^۲، فاین^۳ و دیگران وجود چند نوع از کمپلکس‌ها را در تعدادی از این سیستم‌ها بررسی کردند. مطالعات انجام شده زمینه‌ای را برای فهم بهتر اطلاعات طیفی و برای گسترش تئوری میدان لیگاند پیشنهاد کرد. هم چنین فاین طیف CoCl_2 ، CoBr_2 و CoI_2 را در حلال استن مطالعه و انواعی از کمپلکس‌هایی که در این محلول‌ها وجود داشته را تعیین و طیف آن‌ها را آنالیز نمود [۹، ۱۰]. پس از چند دهه در سال ۲۰۰۵ استانسکو^۴ و تروتیا طی مقالاتی مجدداً به مطالعه‌ی طیف‌های

¹ Katzin

² Trutia.

³ Fine.

⁴ Stanescu.

کبالت (II) پرداختند. در یکی از این مقالات استانسکو وابستگی دمایی طیف برخی از این کمپلکس‌ها را در پلی اتیلن گلیکول بررسی کرد. در مقاله‌ی دیگری در همان سال استانسکو و تروسه با پرداختن به مطالعات فاین طیف گونه‌های مختلف حاصل از حل کردن کلرید کبالت (II) خشک و نیز همراه با یون کلر اضافی را در استون بررسی و با استفاده از روش مشتق دوم موقعیت پیک‌ها در کمپلکس‌های چهاروجهی یا شبه چهاروجهی کبالت (II) را توجیه کردند [۱۱،۱۲].

۱-۳- آمین‌های حلقوی:

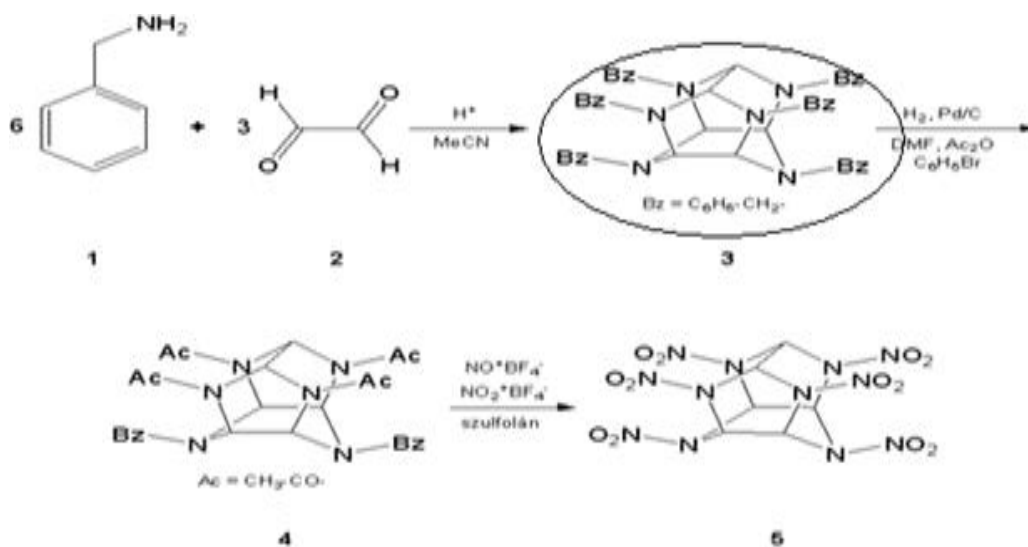
شیمیست‌های آلی همیشه مجذوب مولکول‌های حلقوی می‌شوند که به خاطر تقارن و ساختارهای هندسی‌اشان جذابند. از آن جمله می‌توان آمین‌های حلقوی را نام برد. آمین‌های حلقوی ترکیبات آلی نیتروژن داری هستند که در مواردی به عنوان ترکیبات قفسی شناخته می‌شوند. این ترکیبات دارای فرمول‌های متنوع با تعداد اتم‌های نیتروژن متفاوتی هستند. برخی مانند تترا آزا دی اکسا^۱ علاوه بر ۴ اتم نیتروژن دارای ۲ اتم اکسیژن در حلقه‌ها یا پل‌ها می‌باشند. بسیاری دیگر دارای اتم‌های اکسیژن و یا هالوژن‌هایی مثل کلر در قسمت‌هایی به جز حلقه‌های اصلی می‌باشند [۱۳،۱۴]. ورتزیتان، تترا سیکلو [۰.۱.۱.۳.۵] دودکان، از سری ترکیبات قفسی دارای ۱۲ اتم است. این ترکیب در سال ۱۹۷۴ شناخته شد. ترکیبات بسیار متنوعی از این دسته سنتز شده است. هیدروکربنی با نام ایزو ورتزیتان یا تترا سیکلو [۰.۰.۵.۵.۵] را می‌توان در بسیاری از ترکیباتی از این دسته مشاهده نمود [۱۳]. نیلسن^۲ و همکارانش سیستم حلقه‌ای پلی آزا پلی سیکلیک جدیدی به نام ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزا آزا تترا سیکلو [۰.۰.۰.۵.۵] دودکان را سنتز کردند که به دلیل شباهت آن به ورتزیتان، هگزا آزا ایزو ورتزیتان نامیده می‌شود. هم چنین نیلسن و همکارانش در سال‌های ۱۹۹۰ و ۱۹۹۸ و نیز هرو^۳ و همکارانش در سال ۲۰۰۶ گروه‌های دیگری از این دسته از ترکیبات را سنتز نمودند. آمین حلقوی ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزا بنزیل [۰.۰.۰.۵.۵] دودکان که به اختصار با HBIW نشان داده می‌شود در سال ۱۹۹۰ توسط نیلسن و همکارانش از واکنش بنزیل آمین و گلی‌اکسال ساخته شد. این ترکیب به علت شباهتش با ورتزیتان، هگزا بنزیل هگزا آزا ایزو ورتزیتان (HBIW) نامیده می‌شود [۱۳-۱۵]. سنتز این ترکیب خیلی قابل

¹ Tetraazadioxa.

² Nielsen.

³ Herve.

توجه می‌باشد زیرا در آن یک قفس چند حلقه‌ای به هم چسبیده با دوازده اتم کربن طی افزودن آهسته‌ای یک واکنش دهنده به دیگری تشکیل می‌شود. این مولکول ترکیبی از سه مولکول گلی‌اکسال با شش مولکول بنزیل آمین می‌باشد. این مولکول زیبا به عنوان ماده‌ی جدید و پیشرو برای تولید یکی از جدیدترین ترکیبات با انرژی بالا یعنی HNIW، هگزا نیترو هگزا آزا ایزو ورتزیتان، به کار می‌رود. به هر حال قرار گرفتن شش گروه نیترو به جای گروه‌های بنزیلی منجر به تولید شش نیترو آمید در HNIW می‌شود. واکنش تولید HNIW و نقش حد واسطی HBIW در این واکنش به صورت زیر می‌باشد (شکل ۱-۲) [۱۵].



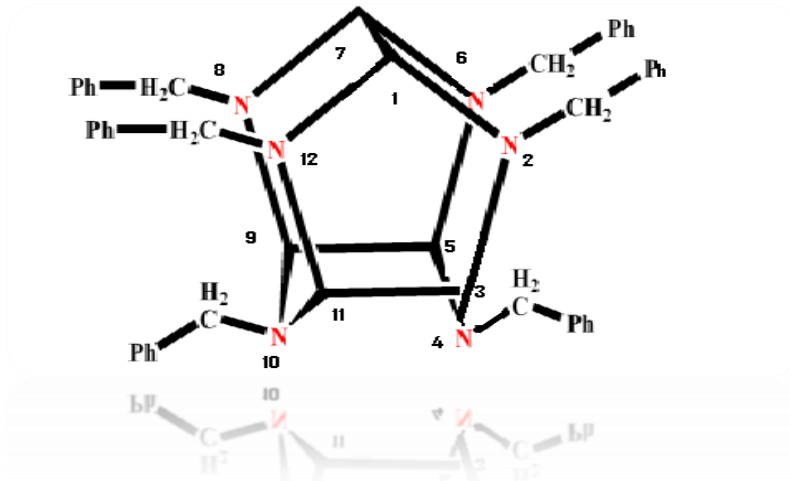
شکل ۱-۲: واکنش تولید HNIW و نقش حدواسطی HBIW در این واکنش

تراکم آلدئیدها و آمین‌ها یک روش معتبر برای تولید پلی آزا پلی سیکلیک شامل ترکیبات قفسی می‌باشد. به عنوان مثال می‌توان از واکنش فرمالدئید با آمونیاک برای تولید هگزا متیلن تترا آمین نام برد [۱۴]. پلی آزا پلی سیکلیک‌ها با داشتن اتم‌های نیتروژن به راحتی می‌توانند به فلزات واسطه کوئوردینه شوند و کمپلکس‌های بسیار متنوعی بسازند که برخی از آن‌ها گزارش شده‌اند. در سال ۲۰۰۳ صلواتی و همکارانش کمپلکس‌های متنوعی از نیکل با هگزا آزا ماکرو سیکل‌های مختلف گزارش کرده‌اند [۱۶].

۴-۱- آمین حلقوی HBIW:

آمین حلقوی ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزا بنزیل ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزا آزا تترا سیکلو [۳.۱.۱.۰.۵.۹.۰.۰.۵.۵] دودکان یا هگزا بنزیل هگزا آزا ایزو ورتزیتان، (HBIW) با فرمول مولکولی

$C_{48}H_{48}N_6$ دارای ۱۲ اتم تشکیل دهنده‌ی چهار حلقه‌ی به هم متصل، با ۶ عدد کربن و ۶ عدد نیتروژن می‌باشد (شکل ۱-۳). حلقه‌ها، اتم‌های درون حلقه‌ها، موقعیت اتم‌های نیتروژن و اتصالات گروه‌های بنزیل به صورت زیر مشخص می‌شوند. به این ترتیب که حلقه‌های طرفین، شامل پنج اتم، توسط سه پل به هم متصل می‌باشند.



شکل ۱-۳: شماره‌گذاری اتم‌های HBIW طبق مرجع‌های ۱۴ و ۱۵.

تاکنون هیچ گزارشی از برهم‌کنش آمین حلقوی هگزا بنزیل هگزا آزا ایزو ورتزیتان با فلز کبالت گزارش نشده است. در این پروژه این برهم‌کنش در سطح تماس سیستم دو فازی بررسی و کمپلکس‌های حاصل سنتز، جداسازی، خالص‌سازی و شناسایی شدند.