بِسمِ اللّهِ الرّحمٰنِ الرّحِيم

٢٦٠٠٠

٢٦٠٠٠

دانشگاه تربیت معلم
دانشکده شیمی

پایان‌نامه

برای دریافت درجهٔ کارشناسی ارشد شیمی آلی

موضوع:

کمپلکسهای مس با لیگاند پیریدین ۲-(۱H) تایون و سایر لیگاندها

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
شعبه مدارک

استاد راهنما

سرکار خانم دکتر کتایون مرجانی

۱۳۷۸ /۶/ ۱۲

تدوین:

اسداله ثمودی

3636 / ۲

تابستان ۱۳۷۸

۲۶۰۰۰

تقدیم به

پدر و مادر عزیز

و

گرانقدرم

تقدیر و تشکر

با سپاس از خدای مهربان که یاریم نمود تا فصلی دیگر از زندگانیم را با موفقیت پشت سر گذارم.

تقدیر و تشکر فراوان از استاد ارجمندم **سرکار خانم دکتر کتایون مرجانی** که راهنمای این پروژه را به عهده داشتند و همواره از محبتهای ایشان بهره‌مند بوده‌ام.

همچنین از جناب آقایان دکتر محمود شریفی مقدم و دکتر رحیم تدینی که زحمت تصحیح این پایان‌نامه را برعهده داشتند سپاسگزارم.

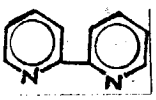
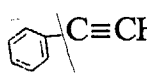
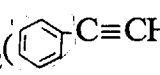
و از آقایان محمدزاده، جعفری، موسوی و فرقانی برای زحمات فراوانشان تشکر می‌کنم.

... در هر حرفه‌ای که هستید نه اجازه دهید به بدبینی‌های بی‌حاصل آلوده شوید و نه بگذارید که بعضی لحظات تأسف بار که برای هر ملتی پیش می‌آید، شما را به یأس و ناامیدی بکشاند. در آرامش حاکم بر آزمایشگاهها و کتابخانه‌ها زندگی کنید. نخست از خود بپرسید: برای یادگیری و خودآموزی چه کرده‌ام؟ بعد همچنان که پیش می‌روید بپرسید: «من برای کشورم چه کرده‌ام» و این پرسش را آنقدر ادامه دهید تا به این احساس شادی‌بخش و هیجان‌انگیز برسید که شاید سهم کوچکی در پیشرفت و اعتلای بشریت داشته‌اید. اما هر پاداشی که زندگی به تلاشهایمان بدهد، یا ندهد، هنگامی که به پایان تلاشهایمان نزدیک می‌شویم هر کدام باید حق آن را داشته باشیم که با صدای بلند بگوییم «من آنچه را که در توان داشتم انجام داده‌ام».

لوئی پاستور

❑ چکیده

در این تحقیق لیگاند 2 - (1H) پیریدین تایون به‌علّت توتومری و فعالیت آن با Cu(II) مورد بررسی قرار گرفت، برای شروع واکنش بین 2 - (1H) پیریدین تایون و $Cu(NO_3)_2.3H_3O$ در حضور HNO_3 تولید $[Cu(SC_5H_4NH)_2NO_3]$ می‌نماید که ساختار پلدار دارد.

واکنش $[Cu(SC_5H_4NH)_2NO_3]$ با لیگاندهای $Ph_2PCH_2PPh_2$ ، $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ و بی‌پیریدین تولید کمپلکسهای با ساختارهای $[Cu(SC_5H_4NH)(Ph_2PCH_2PPh_2)]_2(NO_3)_2$، $[Cu(SC_5H_4NH)(PPh_2CH_2CH_2PPh_2)]_2(NO_3)_2$ و $[Cu(SC_5H_4NH)_2$ ()$]NO_3$ می‌نماید. در این کمپلکسها فلز مس دارای ساختار هندسی تتراهدرال می‌باشد. واکنش میان $[Cu(SC_5H_4NH)_2NO_3]$ و  تولید کمپلکس $[Cu(SC_5H_4NH)_2($  $)]NO_3$ می‌نماید که در این کمپلکس لیگاند SC_5H_4NH از طریق N (فرم تایول) با مس کمپلکس می‌دهد.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

بخش نظری

علائم اختصاری ..... ث

فصل اول: کمپلکسهای مس با تایونهای هتروسیکل ۱

مس، Cu ۲

۱ - ۱ - تیوآمیدهای متصل شده به پیریدین ۴

۱ - ۲ - کمپلکسهای هتروسیکل تایونها ۵

۱ - ۲ - ۱ - مطالعات تجربی ۸

۱ - ۲ - ۱ - روشهای سنتز ۱۰

۱ - ۳ - ساختار هندسی کمپلکسهای تک هسته‌ای ۱۲

۱ - ۳ - ۱ - کئوردیناسیون تری گونال ۱۳

۱ - ۳ - ۱ - کئوردیناسیون چهار وجهی ۱۳

۱ - ۴ - ساختارهای هندسی دو هسته‌ای ۱۴

۱ - ۵ - ساختارهای هندسی چهار هسته‌ای و چند هسته‌ای ۱۶

۱ - ۶ - کمپلکسهای تایونهای هتروسیکل ۱۸

۱ - ۶ - ۱ - کمپلکسهای ایمیدازولی تایوناتو ۱۹

۱ - ۶ - ۱ - کمپلکسهای تیازول - تیاناتو ۲۰

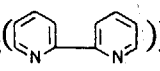
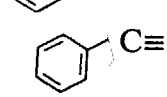
۱ - ۶ - ۱ - کمپلکسهای ۱ و ۳ - بیس (۲ - پیریدیل) - ۱ - تیاپروپان (bpt) ۲۱

۱ - ۶ - ۱ - کمپلکسهای گوانوزولین ۲ و ۳ - دی تیاناتو ۲۲

۷ - ۱ - سیستمهای ردوکس مس (II) - تایون ۲۳
۸ - ۱ - کمپلکسهای از تایونهای - هتروسیکلیک اکسید شده ۲۵
۹ - ۱ - کریستال و ساختار مولکولی بیس (پیریدین - ۲ - تایولاتو) بیس (تری فنیل فسفین) روتنیم (II) ۲۹
۱۰ - ۱ - کمپلکسهای فسفین‌ها و بی‌پیریدین و کاربرد آنها ۳۱
.....
فصل دوم - مقدمه‌ای بر بیوشیمی معدنی (کاربردهای بیولوژیکی) ۳۳
۱ - تاریخچه و هدف ۳۴
۲ - انواع لیگاندهای بیولوژیکی ۳۶
۱ - ۲ - نگاهی به کئوردیناسیون عمومی ۳۶
۲ - ۲ - لیگاندهای معمولی که در سیستم‌های بیولوژیکی به فلز متصل می‌شوند ۳۷
۳ - ۲ - لیگاندها در آنالوگهای سنتزی و کاتالیزورها ۳۹
۳ - فعالیت فلزات و لیگاندها در داخل بدن موجود زنده ۳۹
۱ - ۳ - نقطه‌نظرهای عمومی ۳۹
۲ - ۳ - نقش ساختاری یونهای فلز ۴۰
۳ - ۳ - نقش کاتالیتیکی یونهای فلزی ۴۰
۴ - ۳ - عملکردهای دیگر یونهای فلزی در بدن موجود زنده ۴۱

بخش تجربی

تکنیکهای دستگاهی خلاء و معرفی تکنیکهای اتمسفر گازهای بی‌اثر ۴۵
چند راههٔ خلاء - گاز بی‌اثر ۴۶

خشک‌کردن حلالها ۴۸
تهیه لیگاند پیریدین 2 - (1H) تایون ۵۰
شمای کلی سنتزها ۵۲
تهیه کمپلکس $[Cu(SC_5H_4NH)_2NO_3]$ ۵۳
تهیه بیس (دی فنیل فسفینو) متان ۵۴
تهیه کمپلکس $[Cu(CS_5H_4NH)(Ph_2PCH_2PPh_2)]_2(NO_3)_2$ ۵۵
تهیه 2,1- بیس (دی فنیل فسفینو) اتان ۵۶
تهیه کمپلکس $[Cu(SC_5H_4NH)(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]_2(NO_3)_2$ ۵۷
تهیه $[Cu(SC_5H_4NH)_2\{(CH_3)_2CHCH(NH_2)CO_2H)]NO_3$ ۵۸
تهیه 2,2′- بی پیریدین ۵۹
تهیه کمپلکس $[Cu(SC_5H_4NH)_2($  $)]NO_3$ ۶۰
تهیه کمپلکس $[Cu(OAC)_2]$ ۶۲
تهیه کمپلکس $[Cu(SC_5H_4NH)_2($  $)]NO_3$ ۶۳
کمپلکس $[Cu($ $)_2]NO_3$ ۶۴
تفسیر طیفهای IR: ۶۶
بحث و نتیجه‌گیری: ۶۷
مراجع ۷۲
ضمائم ۷۸

«بخش نظری»

علائم اختصاری

dpds	bis (2 - pyridyl) disulfide
pym2th	pyrimidine - 2 - thione.
SCF	Self consistent field method.
ZPE	Zero Point Energy
MBPT	Many - body pertubation theroy
meimth	Methyl 1, 3 - imidazoline - 2 - thione
py2th	pyridine - 2 - thione.
imdtH2	1 , 3 - imidazoline - 2 - thione.
pu6th	purine - 6 - thione
tap	thioamido pyridine
BZt2tH	benz - 1 , 3 - thiazoline - 2 - thione
dppe	1,2 - bis (diphenyl Phosphino) ethane
dppm	1,2 - bis (diphenyl phosphino) methane.
bpt	1,3 - bis (2 - pyridyl) - 1 - thiapropane [1 - (2 - pyridyl) - 2 - (2 - pyridyl - sulfanyl) ethane]
Vpy	2 - vinyl pyridine

فصل اول

کمپلکسهای مس با
تایونهای هتروسیکل

مس، Cu

آرایش الکترونی مس در دو لایه آخر به صورت $3d^{10}4S^1$ است و ماکسیمم حالت اکسایشی آن Cu^{IV} می‌باشد که در یون کمپلکس $[CuF_6]^{2-}$ شناخته شده است.

مس فلزی است قرمز رنگ و رنگ آن به خاطر وجود نوار پر 3d است که در فاصله نزدیکی تا نوار رسانش SP می‌باشد. داده‌های پرتو ایکس حاکی است که بالای نوار 3d ~55Kcalmol^{-1} پایینتر از سطح نوار رسانش برای مس قرار دارد از این رو الکترونها می‌توانند با جذب انرژی در ناحیهٔ سبز و آبی از نوار 3d به نوار SP جهش کنند [۳۷].

مس درمجاورت رطوبت وهوادرنتیجهٔ تشکیل کربنات بازی ازقشرسبز رنگی پوشیده می‌شود.

$$2Cu + O_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CuCO_3 . Cu(OH)_2$$

قدرت کاهندگی مس از هیدروژن کمتر است. پس اسید کلریدریک رقیق و یا اسید سولفوریک رقیق در غیاب هوا بر این فلز اثر ندارند ولی اسید نیتریک یا اسید سولفوریک غلیظ درنتیجهٔ واکنشهای اکسایشی -کاهشی مس را در خود حل می‌کنند. مس در محلول آمونیاک و همچنین در اسید سیانیدریک غلیظ حل می‌شود.

$$Cu + 2NH_3 \xrightarrow{0.12V} [Cu(NH_3)_2]^+ \xrightarrow[+2NH_3]{0.01V} [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

$$2Cu + 4HCN \rightarrow H_2 + 2H[Cu(CN)_2]$$

قابلیت انحلال مس در اسید سیانیدریک به این علت است که مس در حالت اکسایشی ۱+ تمایل شدیدی به تشکیل کمپلکس با یون سیانید دارد این مطلب از روی مقایسه پتانسیل کاهش زوج Cu^I/Cu در مجاورت یون سیانید و در غیاب آن معلوم می‌شود.

$$Cu(H_2O)_x^{1+} + e^- \rightleftharpoons Cu \qquad E^\circ = +0.521\,V$$

$$[Cu(CN)_2]^- + e^- \rightleftharpoons Cu + 2CN^- \qquad E^\circ = -0.43V$$

آرایش الکترونی مس (I) به صورت $3d^{10}$ و از این‌رو ترکیبات مس (I) دیا مغناطیس‌اند باتوجه به مقدار ثابت تعادل زیر:

$$2Cu^+ \rightarrow Cu^\bullet + Cu^{2+} \qquad K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} = 1.6 \times 10^6$$

معلوم می‌شود که غلظت یونهای Cu^I در محلول آبی بی‌اندازه کم است و در واقع آن دسته از ترکیبات مس مثل CuCl , CuCN که در تماس با آب پایدارند ترکیباتی هستند که انحلال‌پذیری آنها بسیار کم است. مثلاً سولفات کوئیورو که در محیط غیرآبی تهیه شده است به محض تماس با آب مس فلزی و مس (II) تجزیه می‌شود. تعادل فوق را می‌توان برحسب شرایط واکنش به یکی از دو سمت سوق داد. مثلاً با یونهای سیانید و یدید، مس II به مس (I) تبدیل می‌شود.

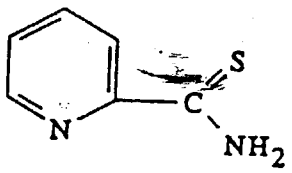
$$2Cu^{2+} + 4CN^- \rightarrow 2CuCN\downarrow + :N \equiv C - C \equiv N:$$

ولی با آنیونهائی مانند ClO_4^- ، SO_4^{2-} و یا عوامل کمپلکس دهنده‌ای که تمایل بیشتری برای مس (II) دارند، حالت اکسایش (II) پایدارتر می‌شوند از این‌رو اتیلن دی آمین با کلرید کوئیورو در محلول کلرید پتاسیم به صورت زیر واکنش می‌دهد.[۳۷]

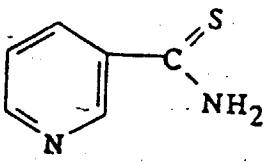
$$2CuCl + 2en \rightarrow [Cu(en)_2]^{2+} + 2Cl^- + Cu^\bullet$$

۱ - ۱ - تیوامیدهای متصل شده به پیریدین

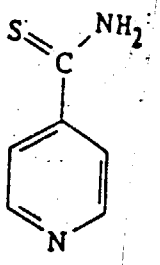
مشتقات تیوامیدهای پیریدین 2 - tap، 3 - tap و 4 - tap از نظر ساختمانی کاملاً شناخته شده می‌باشند. این ترکیبات دارای فعالیت ضد بیماری سل بوده و در صنعت آبکاری مورد استفاده قرار می‌گیرند. به همین دلیل شیمی کئوردیناسیون این ترکیبات موردتوجه زیادی بوده است.[۴۴]



(a) 2 - tap



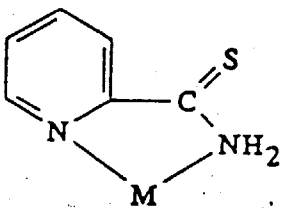
(b) 3 - tap



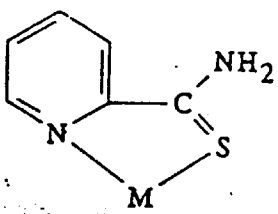
(c) 4 - tap

I

از این سه ترکیب، مشتق 2 - tap از طریق N و S یا N و N با فلزات کلیشن[1] انجام می‌دهد.



(a)



(b)

II

1 - Chelation