١٠٤٢٩٠

۸۷/۱/۱۰۵۴۲۸
۸۷/۱۱/۲۱

دانشگاه پیام نور – مرکز مشهد

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی معدنی

سنتز وشناسایی کمپلکسهای لیگاندهای

۱و۲و۴- تری آزول – ۵ - تیون و ۳-متیل -۱و۲و۴- تری آزول -۵-تیون

با Pt(II) , Cd(II) , Zn(II) , Ni(II)

اساتید راهنما :

دکتر محمد حکیمی

دکتر علیرضا اکبری

نگارش :

آزاده ادهمی

شهریور۱۳۸۷

۱۳۸۷ /۹/ ۲۴

۱۰۴۲۶۵

جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم و تحقیقات

تاریخ : ۱۳۸۷/۸/۲۰
شماره: ۳۰۰۵/۸۱/۲
پیوست.....

دانشگاه پیام نور

بسمه تعالی

تصویب نامه پایان نامه / رساله

پایان نامه / رساله تحت عنوان : **سنتز وشناسایی کمپلکسهای Ni(II) ، Zn(II) ، Cd(II) ، Pt(II) با لیگاندهای ۱و۲و۴- تری آزول – ۵ - تیون و ۳-متیل -۱و۲و۴- تری آزول -۵-تیون**

که توسط **آزاده ادهمی** در مرکز **مشهد** تهیه و به هیات داوران ارائه گردیده است مورد تایید می باشد .

تاریخ دفاع : ۱۳۸۷/۰۶/۳۰ نمره : ۱۸/ (هجده) درجه ارزشیابی : عالی

اعضای هیات داوران :

نام و نام خانوادگی	هیات داوران	مرتبه علمی	امضاء
1-دکترمحمد حکیمی	استاد راهنما	استادیار	
2-دکتر علیرضا اکبری	استاد راهنما	استادیار	
3- دکتر محمود دلاور	استاد داور	استادیار	
4- دکتر عزیزاله نژادعلی	نماینده گروه آموزشی	دانشیار	

تقدیم به محضر تابناک موعود امم

صاحب العصر و الزمان(عج)

که در انتظار آمدنش ثانیه ها شرمگینند

و

تقدیم به آستان پاک

حضرت امام رضا (ع)

ولی نعمت رئوفی که واژه ناامیدی در واژگان درگاهش نمی گنجد

توفیق همجواریش را شاکر وسپاسگزارم

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش لایق معبود یکتای ازلی است که برای نعمتش ستایش وبرای قدرتش پرستش شده است ؛ فرمانش بر همه آفریدگان جاری است . آنکه نخستین بودنش را آغازی و ازلی بودنش را پایانی نیست . همه چیز را بدون داشتن نظیر آفرید . خردها او را فرانگیرند واندیشه ها به او نرسند . بیان از وصفش ناتوان و هرگونه توصیفی در مقابلش نارساست . او مرا در همه مراحل زندگیم تنها نگذاشته و همواره همراه من بوده است . صاحب ذوالجلالی که امیدوارم از این پس هم نگاهبانم باشد و مرا به خودوامگذارد .

چکیده

در این تحقیق ، لیگاندهای۱-H-۱ , ۲ ,۴ - تری آزول - (۴H) ۵ - تیون "HTT" و ۳- متیل- ۱H- ۱ ,۲ ,۴ - تری آزول - (۴H) ۵ - تیون " MTT" که ازتری آزولها می باشند و همچنین لیگاند ۶- متیل-۳- تیوکسو-۴,۳- دی هیدرو- ۴,۲,۱ - تری آزین- (۲H) ۵ – ان"MTTO "ازتری آزینها سنتزشده و با روشهای دستگاهی FT-IR ، ^{1}H NMRواسپکتروسکوپی جرمی شناسایی شده اند .

لیگاندهای HTT وMTTتیون دار بوده و می توانند به عنوان لیگاند تک دندانه عمل نموده و از ناحیه گوگرد ، با فلزات کوئوردینه شوند .

کمپلکس های این لیگاندها با استفاده از نمکهای $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ ، $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ، $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ و همچنین کمپلکس پلاتینی $Pt(SMe_2)_2Cl_2$ سنتز شده اند . این کمپلکس ها با روشهای دستگاهیFT - IR ، Far - IR ، ^{1}H NMR ، UV –Vis و هدایت سنجی شناسایی شده اند ، پیوند فلزات بااین لیگاندها از ناحیه گوگرد موجود به وضوح مشخص گردیدوبنابراین تک دندانه ای بودن آنها در کمپلکس های سنتز شده تایید گردید.

اختصارات

3,5-dimethanyl-4-amino-1,2,4-triazole	L_2
salicylaldehyde3-hexamethyleneiminyl thiosemicarbazone	HL
4-amino-5-methyl-1,2,4-triazol-3(2H)-thione	HAMTT
2-mercaptoimidazole	HL^3
salicyldehyde thiosemicarbazone	H_2L^2
Triphenylephosphin	PPh_3
دی متیل فرمامید	DMF
۱H - ۱ , ۲ , ۴ - تری آزول - (۴H) ۵ - تیون	HTT
۳- متیل- ۱H -۱,۲,۴- تری آزول- (۴H) ۵ - تیون	MTT
۶- متیل-۳- تیوکسو-۳,۴- دی هیدرو-۱,۲,۴-تری آزین-(۲H) ۵ – ان	MTTO

فهرست مندرجات

عنوان صفحه

فصل اول : تری آزول ها و ترکیبات کمپلکس

۱-۱مقدمه ۲
۱-۲ترکیبات هتروسیکل ۳
۱-۳ ترکیبات کوئوردیناسیون فلزات واسطه ۶
۱-۴ هتروسیکلهای تری آزول ۷
۱-۵ نام گذاری اولیه تری آزول ۹
۱-۶ تری آزول های تهیه شده ازتیوسمی کاربازید ۱۰
۱-۷ تری آزول با ترکیباتی غیر از تیوسمی کاربازید ۱۲
۱-۸ روشهای قدیمی سنتز حلقه تری آزول ۱۵
۱-۹ کاربردها ۱۷
۱-۱۰ نیکل ۱۷
۱ - ۱۱ روی ۲۰
۱-۱۲ کادمیم ۲۲
۱-۱۳ پلاتین ۲۴

فصل دوم : تجربیات

۲-۱ مواد شیمیایی ۳۰
۲-۲ دستگاههای مورد استفاده ۳۰
۲-۲-۱ تعیین نقطه ذوب ۳۰
۲-۲-۲ طیف سنجی FT-IR ۳۰
۲-۲-۳ طیف سنجی Far-IR ۳۰

۲-۲-۴ طیف سنجی ^1H NMR ۳۰
۲-۲-۵ طیف سنجی UV – Vis ۳۱
۲-۲-۶ طیف سنجی جرمی ۳۱
۲-۲-۷ هدایت سنجی ۳۱
۲-۲-۸ ترازو ۳۱
۲-۳ تهیه لیگاندها ۳۱
۲-۳-۱ سنتز ۱H -۴,۲,۱ - تری آزول - (۴H)۵- تیون "HTT" ۳۲
۲-۳-۲ سنتز۳- متیل ۱H -۴,۲,۱- تری آزول- (۴H)۵ - تیون "MTT" ۳۳
۲-۳-۳ سنتز۶-متیل-۳-تیوکسو-۴,۳-دی هیدرو-۴,۲,۱- تری آزین (۲H)۵-ان"MTTO" ۳۴
۲ – ۴ سنتزکمپلکس ها ۳۵
۲-۴-۱ $[Ni(MTT)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۳۵
۲-۴-۲ $[Ni(HTT)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۳۶
۲-۴-۳ $[Zn(MTT)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۳۷
۲-۴-۴ $[Zn(HTT)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۳۸
۲-۴-۵ $[Cd(MTT)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۳۹
۲-۴-۶ $[Cd(HTT)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۴۱
۲-۴-۷ $[Pt(MTT)_2Cl_2]$ ۴۲
۲-۴-۸ $[Pt(HTT)_4]Cl_2$ ۴۳

فصل سوم : بحث ونتیجه گیری

۳-۱ شناسایی لیگاندها ۴۷
۳-۱-۱ ۱H - ۱ ,۲ ,۴ – تری آزول - (۴H)۵ – تیون" HTT" ۴۷
۳-۱-۲ ۳-متیل-H ۱ -۱و۲و۴-تری آزول-(۴H)۵-تیون"MTT" ۵۱
۳-۱-۳ ۶- متیل-۳-تیوکسو-۴,۳-دی هیدرو-۴,۲,۱-تری آزین- (۲H)۵- ان"MTTO" ۵۵
۳-۲ شناسایی کمپلکس ها ۶۰
۳-۲-۱ $[Ni(MTT)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۶۰
۳-۲-۲ $[Ni(HTT)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۶۵

۳-۲-۳ $[Zn(MTT)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۶۷
۳-۲-۴ $[Zn(HTT)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۷۰
۳-۲-۵ $[Cd(MTT)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۷۳
۳-۲-۶ $[Cd(HTT)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۷۶
۳-۲-۷ $[Pt(MTT)_2(Cl)_2]$ ۸۰
۳-۲-۸ $[Pt(HTT)_4](Cl)_2$ ۸۳
منابع ۸۶

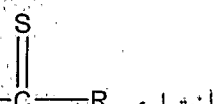
فصل اول

تری آزولها و ترکیبات کمپلکس

۱ - ۱ مقدمه

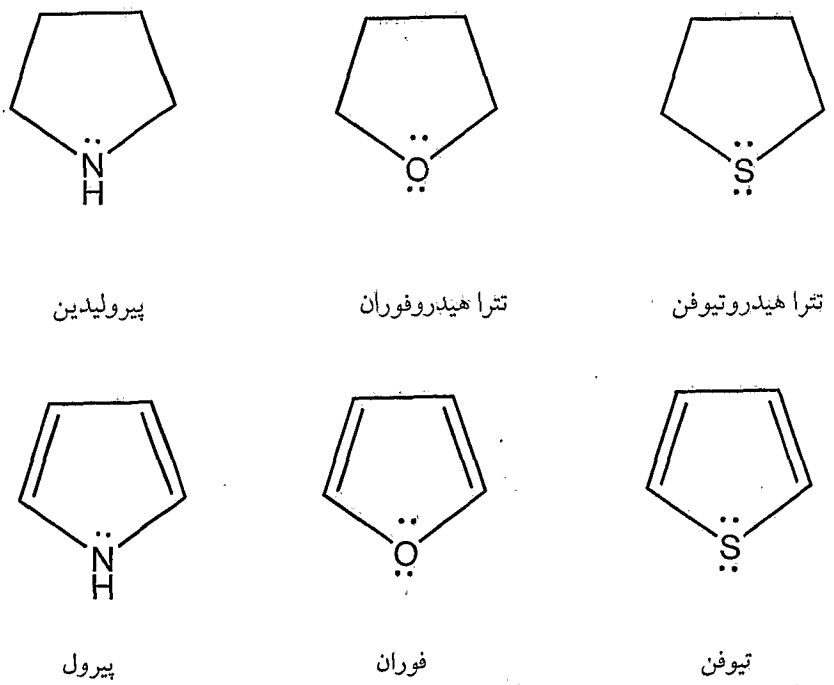
ترکیبات هتروسیکل ومشتقات آنها که در سالهای اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته اند گروه بزرگی از ترکیبات آلی می باشند . مشتقات هتروسیکل که گروههای نیتروژن و گوگرد دارند ، در واکنش های شیمیایی تشکیل کمپلکس ، نقش لیگاند آلی را دارند که می توانند از ناحیه گوگرد یا نیتروژن به عنوان لیگـــاند تک دندانه و یا از ناحیه هردوی آنها به عنوان لیگـــاند دو دندانه با فلزات کوئـوردینه شوند .

کمپلکـس های این ترکیبـات خواص بیولوژیـکی و دارویـی دارند که در سالهای اخیر مورد توجه فراوانی قرار گرفته اند .

تری آزولها از ترکیبات هتروسیـــکل می باشند . این ترکیبات و کمپلکس های آنها در سالهای اخیر مورد توجه فراوانی قرار گرفته اند . لیگاندهای استفاده شده در تحقیق از تیوسمی کاربازید مشتق شده اند بنابراین می توانند از سر گوگرد خود با فلزات کوئوردیـنه شوند . همچنین این لیگاندها و کمپلکس های فلزات آنها چون دارای واحـد ساختـاری  می باشند ، فعالیـــت های بیولوژیـکی داشته و دردرمان بیماریهای مختلفی چون تومور ، سرطان ، قارچی ، باکتریایی و. . . کاربرد دارند [۱،۲] .

۱ - ۲ ترکیبات هتروسیـــکل

ترکیبهای کربوسیکلیک ، مولکولهای حلقوی هستند که حلقه آنها فقط ازاتمهای کربن تشکیل شده است . هتروسیکل ها شبیه ترکیبات کربوسیکـــلیک می باشند که یک یا چند کربن حلقه با اتم غیرکربن (هترواتم یا اتم ناجور) مانند نیتروژن ،اکسیژن ،گوگرد، فسفر، سیلیسیوم یا یک فلزو نظائرآن تعویض شده است. متداولترین سیستم های هتروسیکلی، دارای نیتروژن یا اکسیژن یا گوگرد می باشند . این اتم های ناجور می توانند به عنوان باز لوئیس عمل کرده و زوج الکترون غیر پیوندی خود را در اختیار یک اسید لوئیس مانند یون های فلزات واسطه قرار دهند و در این صورت یک کمپلکس بدست می آید . ترکیبات هتروسیکل بصورت اشباعی و غیر اشباعی هستند که در شکل(۱) نشان داده شده است [۳] .

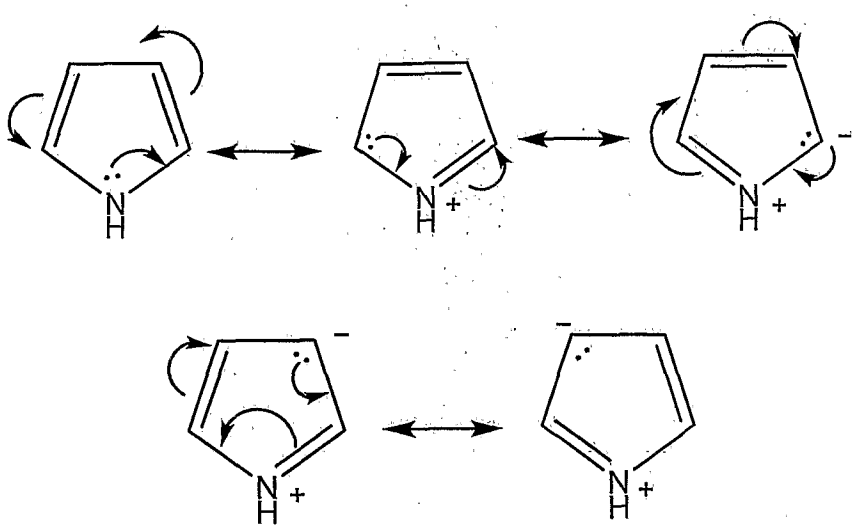


پیرولیدین تترا هیدروفوران تترا هیدروتیوفن

پیرول فوران تیوفن

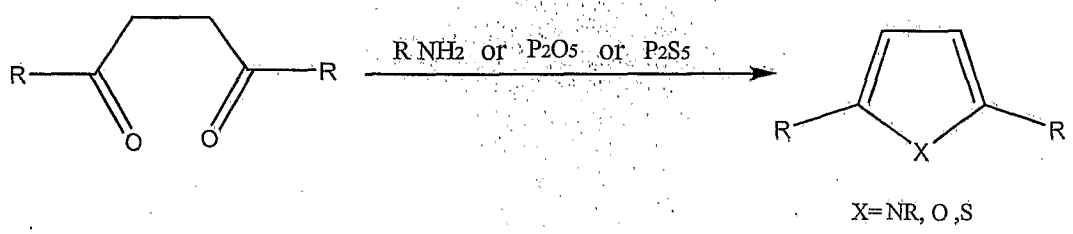
شکل ۱ : ترکیبات هتروسیکل شناخته شده اشباع و غیراشباع

پیرول ، فوران و تیـــوفن حاوی زوج الکترون های آزاد نامستقر می باشند و از اینرو ازقاعده $4n + 2$ ترکیبات آروماتیک پیروی می کنند شکل(۱) . برای حداکثر همپوشانی ، هترواتم نیز دارای هیبرید sp^2 است و زوج الکترون نامستقر در اربیتال خالی p جای می گیرد . در پیرول اتم نیتروژن دارای هیبرید sp^2 درصفحه مولکول یک استخلاف هیدروژن دارد.برای فوران وتیوفن،زوج الکترون دوم دریکی ازاربیتالهای هیبریدی sp^2 در صفحه جای میگیرد و از اینرو فرصتی برای همپوشانی ندارد . ساختمانهای رزونانسی پیرول در شکل(۲) نشان داده شده است .



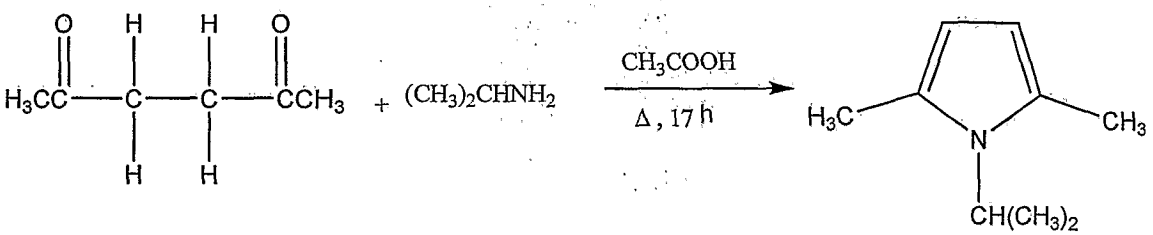
شکل ۲ : ساختارهای رزونانسی پیرول

روشهای مختلفی برای تشکیل حلقه ترکیبات هتروسیکل به کار گرفته می شود که یکی از این روشها استـــفاده ازترکیبات هتروسیـــکلوپنتـــادی ان می باشد و از بســـته شدن حلقه این ترکیبـــات یک ترکیب ۷ دی کربونیل حاصل می شود که می تواند انولی شود . این ترکیب با یک مشتق آمین (برای پیرولها) یا P_2O_5(برای فورانها)یا P_2S_5 (برای تیوفنها) واکنش می دهد[۳]. در واکنش(۱) شمای کلی نشان داده شده است .



واکنش ۱ : واکنش تهیه حلقه های هتروسیکل

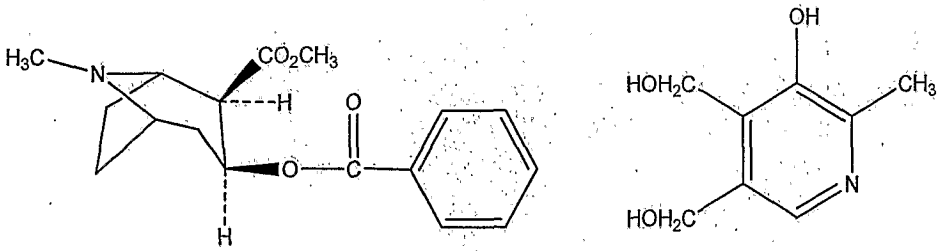
نمونه ای از سنتز یک پیرول در واکنش(۲) آمده است[۳] .



واکنش ۲ : نمونه سنتز یک پیرول

برای پیرول چون زوج الکترون تنهای روی نیتروژن درگیرمزدوج شدن است ، پیرول بازی ضعیف است وبرای پروتون دارکردن موثرآن به اسیدی بسیار قوی نیاز است تا پروتون دارشدن درکربن۲ و نه در نیتروژن رخ دهد .

بیش از نیمی ازترکیبهای طبیعی هتروسیکل هستند و درصد بالایی ازداروها نیزشامل هتروسیـــکل ها می باشند بعنوان مثال دوترکیب هتروسیکل طبیعی در شکل(۳) نشان داده شده است[۳] .



کوکائین

پیریدوکسین ، ویتامین B_6

شکل ۳ : دو ترکیب هتروسیکل طبیعی

هتروسیکل ها و مشتقات آنها ، نقش لیگاندهای آلی را در تشکیل کمپلـــکس ها ایفا می کنند و از این جمله ، تری آزول ها ومشتقات آنها را می توان نام برد[۳].

۱ - ۳ ترکیبات کئوردیناسیون فلزات واسطه

اهمیت مطالعه کمپلکسها

مطالعه این ترکیبات از آن جا اهمیت پیدا می کند که می توان نقش آنها را در رشته های مختلف علمی مشاهده کرد مثلا می توان ازکمپلکس ها در شیمی تجزیه کمی و کیفی استفاده نمود ، همچنین این ترکیبات درترکیبات طبیعی موجودند مانند کلروفیل، هموگلوبین،ویتامینB_{12}،کلروفیل که نقش کاتالیزوری در فتوسنتـــزدارد ، کمپلکـــسی ازیون منیزیم وهموگلـــوبین که مسئـــول انتقال اکسیژن ودی اکسیـد کربن درخون است کمپلکســی از یون کبالـــت (III) می باشد . نقش دیگر این ترکیبات به عنوان کاتالیزوراست که در فرایندهای شیمی کاربرد گسترده ای دارند .

زمان سنتز اولین کمپلکس دقیقا معین نبوده وشاید اولین کمپلکس ثبت شده ،ترکیب آبی پروس به فرمول شیمیـــایی $KCN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_3$ می باشد ، که درابتدای قرن ۱۸ توسط شخصی به نام دیس بچ[۱] سنتز شده است .

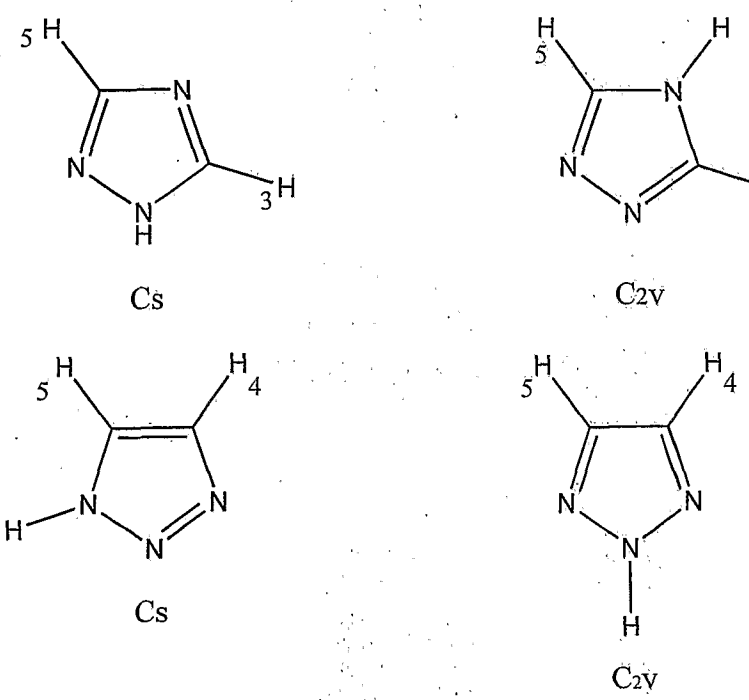
---

[۱] -Dies Bach

برخی دیگر، پیدایش اولین کمپلکس را به سنتز هگزا آمین کبالت (III) کلرید $CoCl_3.6NH_3$ ، توسط تاسارت[1] نسبت می دهند و در این رابطه آلفرد ورنر[2] نخستین شخصی بود که تشخیص داد یونهای فلزی می توانند با مولکولهای دیگر و یا یونهای دیگر با بیش از یک نوع ظرفیت ترکیب شوند[۴] .

۱ - ۴ هتروسیکلهای تری آزول

این ترکیبات ،حلقه های هتروسیکلی پنج عضوی می باشند که به جای۳ اتم کربن آنها۳ اتم نیتروژن درحلقه قرار گرفته است این حلقه ها ۲ ساختار متفاوت دارند ۱و۲و۳- تری آزول و ۱و۲و۴-تری آزول که در شکل (۴) نشان داده شده اند [۵] .

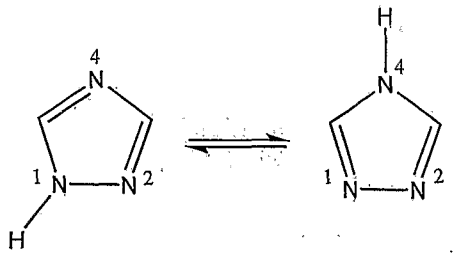


شکل ۴ : ترکیبات ۱و۲و۳-تری آزول و ۱و۲و۴-تری آزول

[1] - Tassaert

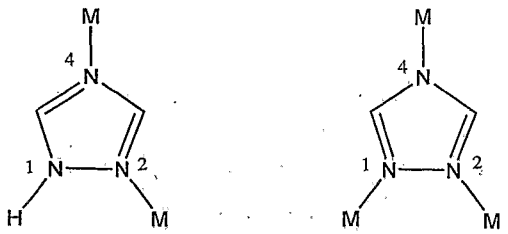
[2]- Alfred Werner

برای ۱و۲و۴- تری آزول دو ساختار توتومری دیده شده که در شکل (۵) نشان داده شده اند [۹] .



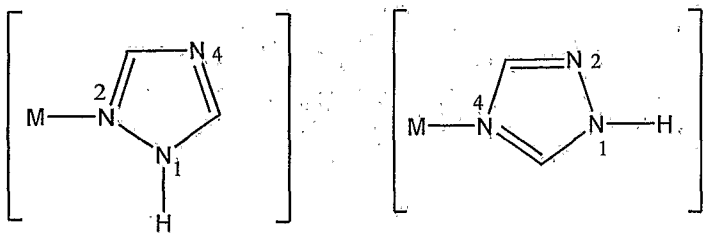
شکل ۵ : ساختارهای توتومری ۱و۲و۴-تری آزول

این ساختارها و ترکیبات آنها بیشترازیک قرن شناخته شده اند . ۱و۲و۴-تری آزول می تواند به عنوان لیگاند تک دندانه ، دوسر دندانه ودرمواردی به عنوان لیگاند پلی بین نیتروژنهای ۱و۲و۴ عمل نماید . برای حالت دو سردندانه دوشیوه بر هم کنش پلی با فلزات بررسی شده اند : پل۱ و۴ و پل۲و۴ و برای حالت پلی ، تری آزول آنیونی پل۱و۲و۴ که در شکل(۶) نشان داده است [۷و۶] .



شکل۶ : شیوه های برهم کنش پلی لیگاند۱و۲و۴-تری آزول با فلزات

همچنین وقتی به عنوان لیگـاند تک دندانـه عمل نماید دو موقعـیت برای کوئوردیناسیون این لیگاند با فلزات گزارش شده است: ایمیدازول و پیرازول که در شکل (۷) نشان داده شده است [۸] .



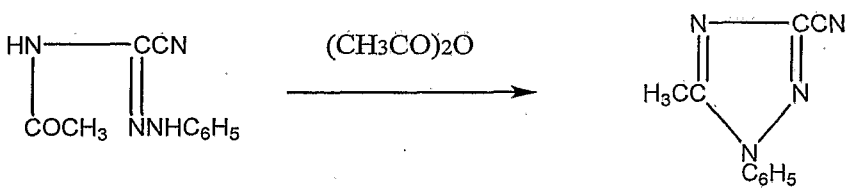
Pyrazole" type" Imidazole "type"

شکل ۷ : ساختارهای پیرازول وایمیدازول ۱و۲و۴-تری آزول

با قراردادن یک استخلاف نظیر CH_3 درموقعیت N_4، این لیگاند ها فقط از طریق N_1 به عنوان تک دندانه و یا از طریق N_2 وN_1 به عنوان دو دندانه می توانند عمل کنند [۹] .

۱ – ۵ نام گذاری اولیه تری آزول

ترکیبات تری آزول وکمپلکس هایشان از دیرباز شناخته شده اند . اولین بارنام تری آزول به سیستم حلقوی کربن – نیتروژن $C_2N_3H_3$ توسط شخصی به نام بلادین[۱] نسبت داده شده است [۱۱ و۱۰] . از واکنش سیانوژن و فنیل هیدرازین ، ترکیب دی سیانو فنیل هیدرازین تشکیل شده است که مرحله بسته شدن حلقه این ترکیب در واکنش (۳) نشان داده شده است .



واکنش ۳ : تهیه اولین تری آزول شناخته شده

در سال ۱۸۸۹ توسط شخص دیگری به نام آندروسی[۲] این نام به ترکیبی که با پیرول متشابه

---

[۱] – Bladin

[۱]- Andreocci

بود ، نسبت داده شد (شکل۸) . او کارهای زیادی روی تری آزول انجام داد [۱۶ – ۱۲] .

III IV

شکل ۸ : ساختار تری آزول سنتز شده توسط آندروسی

این ترکیب و توتومری آن درکتاب Ring Index به دو روش نشان داده شده که در شکل(۹) دیده می شود [۱۷] .

V VI

۱ و۳ و۴ – تری آزول ۴ و۱ و۲– تری آزول

شکل ۹ : نام گذاری ۱و۲و۴– تری آزول در قدیم

تا قبل از سال ۱۹۴۰ بین ۱ و۲ و۴– تری آزول ، ۱و۳ و۴– تری آزول و۴ و۲ و۱– تری آزول فرق گذاشته می شد . اما امروزه این ترکیبات s – تری آزول نامیده می شوند .

از سال ۱۹۲۵ تا ۱۹۴۶ کار جدی روی این ترکیبات صورت نگرفت . ولی در سال ۱۹۵۰ پاتس[۱] کاربرد کمپلکس های نقره تری آزول در صنعت عکاسی را مورد توجه قرارداد . تا کنون تحقیقات زیادی روی کمپلکس های تری آزول با فلزات مختلف صورت گرفته است[۱۸] .

۱–Potts