

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



111A

۸۷/۱/۱۰۷۷۱۷
۸۸۱۲۹



دانشگاه یاسوج
دانشکده علوم
گروه شیمی

**سنتز و شناسایی کمپلکس های مس (II) و نیکل (II) با لیگاندهای
چهار دندانه ی نامتقارن باز شیف Salophen**

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش معدنی

استاد راهنما:

دکتر علی حسین کیانقر

استاد مشاور:

دکتر مرتضی منتظرظهوری

پژوهشگر:

لیلا کرامت

شهریورماه ۱۳۸۷

۱۱۰۱۸۰

وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی
سازمان اساتید و معلمان عالی تدریس



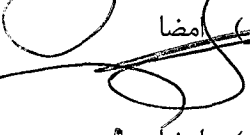
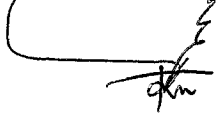
۱۳۸۸ / ۱ / ۲۱

صورت جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی خانم لیلا کرامت
با عنوان

سنتز و شناسایی کمپلکس های مس (II) و نیکل (II) با لیگاندهای چهار دندانه نامتقارن باز شیف Salophen

در تاریخ ۱۳۸۷/۶/۳۱ توسط هیات داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

- | | | | |
|---|----------------------------|-----------------------|-----------------------------|
|  | مرتبه علمی (استادیار) امضا | دکتر علی حسین کیانفر | ۱- استاد راهنمای پایان نامه |
|  | مرتبه علمی (استادیار) امضا | دکتر مرتضی منتظرظهوری | ۲- استاد مشاور پایان نامه |
|  | مرتبه علمی (استادیار) امضا | دکتر جعفر حسینی | ۳- استاد داور داخل گروه |
|  | مرتبه علمی (استادیار) امضا | دکتر خسرو محمدی | ۴- استاد داور خارج از گروه |



سپاس خدایی را که اول همه آثار هستی اوست و قبل از او اولی نبوده و آخر است بی آن که پس از او آخری باشد. خدایی را که دیده ی بینندگان از دیدنش قاصر و اندیشه و فهم وصف کنندگان از وصفش عاجز است. به دست قدرتت آفریدگان را ایجاد کرد و آنان را بر اساس اراده ی خود صورت بخشید آن گاه همه را در راه اراده ی خود راهی نمود و در مسیر محبت و عشق به خود برانگیخت.

از ابتدای این فصل بسرد،

در بن بست های بی حساب، در حرف های بی جواب
در لحظه هایی که نمی دانستم کدامین دست بی ادعا دستم را می گیرد
اگر در این همه درگیری نبودى مادر
اگر در این همه گذشتن های آب از سر نبودى
چگونه مشق های خط خورده ام اعتبار می یافت

ومن

باز هم از ریسمان های سیاه و سفید می ترسیدم
حالا که تا این جا رسیده ام اعتراف می کنم
این همه را مدیون دستان پرصلابت و نفس های گرم مادرم هستم.
فانوس نگاهتان تنها چراغ تاریکی این کوچه ی بی انتهاست
و دعای خیر شما پر پروازم برای رسیدن به فرداهاست.

به مصداق فرمایش امیر مومنان علی (ع) که "هر کس به من حرفی آموخت، مرا بنده ی خویش ساخت"
زحمات استاد راهنمای گرانقدر و فرزانه جناب دکتر علی حسین کیانفر را ارج نهاده و از ایشان که شمع گونه روشنی
بخش محفل دانش همستند، صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم.

از استاد مشاور محترم جناب دکتر مرتضی منتظرظهوری که در طول این مدت از محضرشان بهره
برده ام کمال تشکر را دارم و برای ایشان آرزوی توفیق روزافزون از خدای منان دارم.

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه یاسوج است.

تقدیم به خانواده ام

چکیده

در این پژوهش لیگاندهای نامتقارن چهار دندانه ی متیل سالوفن، ۵-متوکسی سالوفن، ۵-نیترو سالوفن و ۵-برمو سالوفن در حلال متانول سنتز و در حلال های متانول و دی کلرومتان نوبلور سازی گردیدند. سپس توسط روش های طیف سنجی شناسایی شدند. با استفاده از این لیگاندها، کمپلکس هایی با فلزهای مس(II) و نیکل(II) در حلال متانول تهیه گردیدند. برای شناسایی و تعیین ساختار کمپلکس های سنتزی از تکنیک های گوناگون مانند UV-Vis، IR، $^1\text{H NMR}$ ، آنالیز عنصری و TG استفاده شد. مهم ترین جذب در طیف IR این ترکیب ها جذب ایمینی ($\text{C}=\text{N}$) است. در لیگاند آزاد، فرکانس کششی گروه ایمین در حدود 1610 cm^{-1} دیده می شود اما با تشکیل کمپلکس، جذب ایمینی به سمت فرکانس های پایین تر جا به جا می شود که نشان دهنده ی کوئوردینه شدن نیتروژن و اکسیژن لیگاند باز شیغ به فلز مرکزی است.

طیف الکترونی کمپلکس های سنتز شده انواع انتقال های الکترونی که در مورد این کمپلکس ها انتظار می رود را نشان می دهد. نتایج تجزیه ی حرارتی کمپلکس ها نشان می دهد که این ترکیب ها در دامنه ی دمایی $300-500\text{ }^\circ\text{C}$ تجزیه می شود. اطلاعات به دست آمده از طیف های الکترونی و طیف های رزونانس مغناطیسی هسته ی لیگاند و کمپلکس ها، سنتز این ترکیب ها را تایید می کنند. با توجه به اطلاعات به دست آمده می توان ساختار مسطح مربع را برای این کمپلکس ها پیشنهاد داد.

واژگان کلیدی: لیگاند باز شیغ چهار دندانه نامتقارن، کمپلکس مس(II)، کمپلکس نیکل(II)

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه، تئوری
۱-۱	۱-۱ دیپاچه
۲-۱	۲-۱ معرفی لیگاندهای باز شیف
۳-۱	۳-۱ زمینه‌ی تاریخی سنتز بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها
۴-۱	۴-۱ بازهای شیف چهاردندانه
۵-۱	۵-۱ نام‌گذاری بازهای شیف
۶-۱	۶-۱ ویژگی‌های بازهای شیف
۶-۱-۱	۶-۱-۱ ویژگی‌های طیفی بازهای شیف
۶-۱-۲	۶-۱-۲ پیوند هیدروژنی
۶-۱-۳	۶-۱-۳ تاتومری در بازهای شیف
۶-۱-۴	۶-۱-۴ شیمی فضایی بازهای شیف
۷-۱	۷-۱ آبکافت باز شیف
۸-۱	۸-۱ روش‌های تهیه‌ی مشتقات فلزی
۸-۱-۱	۸-۱-۱ روش واکنشی مستقیم
۸-۱-۲	۸-۱-۲ روش ترکیب کردن اجزای سازنده
۸-۱-۳	۸-۱-۳ روش تعویضی آمین
۸-۱-۴	۸-۱-۴ روش تعویضی کی‌لیت
۸-۱-۵	۸-۱-۵ روش تعویضی فلز

- ۸-۱-۶ روش سنتز به روش الگو - ۱۰
- ۱۹-۱ اهمیت و کاربرد بازهای شیف و کمپلکس های آن ها ۱۱
- ۶۰-۱ اثر حلال روی طیف های جذبی ۱۱
- ۶۱-۱ اثر حلال روی طیف های UV/Vis ۱۲
- ۶۲-۱ طیف های جذبی الکترونی کمپلکس های فلز واسطه ۱۲
- ۶۲-۱-۱ نوارهای جذبی d-d ۱۲
- ۶۲-۱-۲ نوارهای جذبی انتقال بار ۱۲
- ۶۲-۱-۳ انتقال های LMCT ۱۴
- ۶۲-۱-۴ انتقال های MLCT ۱۴
- ۶۲-۱-۵ انتقالات الکترونی درون لیگاند ۱۵
- ۱۳-۱ عدد کوئوردیناسیون ۱۵
- ۱۳-۱-۱ عدد کوئوردیناسیون چهار ۱۶
- ۱۳-۱-۱-۱ کمپلکس های چهار وجهی ۱۶
- ۱۳-۱-۱-۲ کمپلکس های مسطح مربعی ۱۶
- ۱۴-۱ نیکل ۱۶
- ۱۵-۱ مس ۱۷
- ۱۶-۱ مروری بر تحقیقات گذشته ۱۷

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲ مقدمه ۳۰
- ۲-۲ مواد استفاده شده در این پژوهش ۳۰
- ۳-۲ دستگاه های به کار رفته در این پژوهش ۳۰

- ۳۱..... ۴-۲ سنتز بازهای شیف
- ۳۱..... ۱-۴-۲ سنتز لیگاند ۲-(E) - ۱- (۲-آمینو فنیل ایمینو) اتیل فنول
- ۳۲..... ۲-۴-۲ سنتز لیگاند ۵- برموسالوفن
- ۳۳..... ۳-۴-۲ سنتز لیگاند متیل سالوفن
- ۳۴..... ۴-۴-۲ سنتز لیگاند ۵- متوکسی سالوفن
- ۳۵..... ۵-۴-۲ سنتز لیگاند ۵- نیتروسالوفن
- ۳۶..... ۵-۲ سنتز کمپلکس ها
- ۳۶..... ۱-۵-۲ سنتز کمپلکس مس با لیگاند ۵- متوکسی سالوفن
- ۳۷..... ۲-۵-۲ سنتز کمپلکس مس با لیگاند ۵- نیتروسالوفن
- ۳۸..... ۳-۵-۲ سنتز کمپلکس مس با لیگاند ۵- برموسالوفن
- ۳۹..... ۴-۵-۲ سنتز کمپلکس مس با لیگاند متیل سالوفن
- ۴۰..... ۵-۵-۲ سنتز کمپلکس نیکل یا لیگاند ۵- برموسالوفن
- ۴۱..... ۶-۵-۲ سنتز کمپلکس نیکل یا لیگاند ۵- نیتروسالوفن
- ۴۲..... ۷-۵-۲ سنتز کمپلکس نیکل یا لیگاند متیل سالوفن
- ۴۳..... ۸-۵-۲ سنتز کمپلکس نیکل یا لیگاند ۵- متوکسی سالوفن

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۴۴..... ۱-۳ مقدمه
- ۴۴..... ۲-۳ بررسی طیف های زیر قرمز (IR)
- ۴۵..... ۱-۲-۳ طیف زیر قرمز لیگاند ۵- برموسالوفن
- ۴۵..... ۲-۲-۳ طیف زیر قرمز لیگاند متیل سالوفن

- ۳-۲-۳ طیف زیر قرمز لیگاند ۵- متوکسی سالوفن ۴۵
- ۳-۲-۴ طیف زیر قرمز لیگاند ۵- نیترو سالوفن ۴۵
- ۳-۲-۵ طیف زیر قرمز کمپلکس مس (II) با لیگاند ۵- متوکسی سالوفن ۴۵
- ۳-۲-۶ طیف زیر قرمز کمپلکس مس (II) با لیگاند ۵- نیترو سالوفن ۴۶
- ۳-۲-۷ طیف زیر قرمز کمپلکس مس (II) با لیگاند ۵- برم سالوفن ۴۶
- ۳-۲-۸ طیف زیر قرمز کمپلکس مس (II) با لیگاند متیل سالوفن ۴۶
- ۳-۲-۹ طیف زیر قرمز کمپلکس نیکل (II) با لیگاند ۵- برم سالوفن ۴۶
- ۳-۲-۱۰ طیف زیر قرمز کمپلکس نیکل (II) با لیگاند ۵- نیترو سالوفن ۴۶
- ۳-۲-۱۱ طیف زیر قرمز کمپلکس نیکل (II) با لیگاند متیل سالوفن ۴۷
- ۳-۲-۱۲ طیف زیر قرمز کمپلکس نیکل (II) با لیگاند ۵- متوکسی سالوفن ۴۷
- ۳-۳-۱ بررسی طیف های الکترونی UV-Vis ۴۷
- ۳-۳-۲ طیف الکترونی لیگاندهای باز شیف - ۴۷
- ۳-۳-۲ طیف الکترونی کمپلکس های مس (II) ۴۸
- ۳-۳-۳ طیف الکترونی کمپلکس های نیکل (II) ۴۹
- ۳-۴-۱ بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاندها و کمپلکس ها ۴۹
- ۳-۴-۱ طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند ۵- برم سالوفن ۴۹
- ۳-۴-۲ طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند متیل سالوفن ۵۰
- ۳-۴-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند ۵- متوکسی سالوفن ۵۰
- ۳-۴-۴ طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند ۵- نیترو سالوفن ۵۰
- ۳-۴-۵ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس نیکل (II) با لیگاند ۵- برم سالوفن ۵۱
- ۳-۴-۶ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس نیکل (II) با لیگاند ۵- نیترو سالوفن ۵۱

- ۳-۴-۷ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس نیکل (II) با لیگاند متیل سالوفن ۵۱
- ۳-۴-۸ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس نیکل (II) با لیگاند ۵-ستوکسی سالوفن ۵۱
- ۳-۵ مطالعات دمایی - ۵۲
- ۳-۵-۱ ترموگرام کمپلکس نیکل با لیگاند متیل سالوفن ... - ۵۲
- ۳-۵-۲ ترموگرام کمپلکس نیکل با لیگاند ۵-نیترو سالوفن ۵۲
- ۳-۵-۳ ترموگرام کمپلکس نیکل با لیگاند ۵-برمو سالوفن ۵۲
- ۳-۵-۴ ترموگرام کمپلکس مس با لیگاند ۵-نیترو سالوفن ۵۲
- ۳-۵-۵ ترموگرام کمپلکس مس با لیگاند متیل سالوفن - ۵۳
- ۳-۵-۶ ترموگرام کمپلکس مس با لیگاند ۵-برمو سالوفن - ۵۳
- ۳-۶ آنالیز عنصری - ۵۳
- ۳-۷ نتیجه گیری - ۵۴

فهرست شکل ها

- نگاره ی ۱-۱ ساختار نخستین کمپلکس باز شیف سنتز شده..... ۳
- نگاره ی ۱-۲ انواع بازهای شیف چهار دندانه..... ۳
- نگاره ی ۱-۳ بازهای شیف چهاردندانه با پل مرکزی اتیلن دی آمین..... ۴
- نگاره ی ۱-۴ ساختار بعضی از بازهای شیف و نام اختصاری آن ها..... ۴
- نگاره ی ۱-۵ تشکیل حلقه های شش و پنج عضوی در بازهای شیف..... ۶
- نگاره ی ۱-۶ فرم های تاتومری بازهای شیف..... ۶
- نگاره ی ۱-۷ شیمی فضایی مناسب بازهای شیف..... ۷
- نگاره ی ۱-۸ ساختار α و α' -دی برم-اورتو-زایلن..... ۱۰
- نگاره ی ۱-۹ طیف الکترونی $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ۱۳
- نگاره ی ۱-۱۰ طیف مری و فرابنفش محلول آبی $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ۱۳
- نگاره ی ۱-۱۱ انتقال های الکترونی از نوع انتقال بار در کمپلکس های هشت وجهی..... ۱۴
- نگاره ی ۱-۱۲ کمپلکس های فلزهای واسطه با لیگاندهای باز شیف چهار دندانه با دو اتم دهنده ی گوگرد و نیتروژن..... ۱۸
- نگاره ی ۱-۱۳ ساختار بازهای شیف تامتقارن..... ۲۳
- نگاره ی ۱-۱۴ لیگاند چهار دندانه با فضای کوئوردیناسیونی N_2O_2 ۲۳
- نگاره ی ۱-۱۵ لیگاند باز شیف حاصل از اتیلن دی ایمین، $(1R,2R) (+)$ یا $(1S,2S) (-)$ -۲,۱- دی فیل اتیلن دی آمین و $-X-5$ سالیسیل آلدهید که $(X = \text{OCH}_3, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{H})$ ۲۴
- نگاره ی ۱-۱۶ ساختار لیگاندهای چهار دندانه..... ۲۵
- نگاره ی ۱-۱۷ کمپلکس نیکل (II) با لیگاندهای چهار دندانه با اتم های دهنده ی متفاوت..... ۲۶
- نگاره ی ۱-۱۸ لیگاندهای چهار دندانه ی ماکرو حلقوی..... ۲۶

- نگاره ی ۱-۱۹ لیگاند چهار دندانه ی بزرگ حلقه ی آزا [N₄]، ۲، ۳، ۹، ۱۰- ترا فنیل- ۱، ۴، ۸، ۱۱- ترا آزا سیکلوتترا
دکا و ۱، ۳، ۸، ۱۰- ترا ان ۲۷.....
- نگاره ی ۱-۲۰ کمپلکس نیکل (III) با لیگاند باز شیف چهار دندانه ۲۷.....
- نگاره ی ۱-۲۱ کمپلکس های مس (II) و نیکل (II) با لیگاندهای باز شیف نامتقارن چهار دندانه ۲۸.....
- نگاره ی ۱-۲۲ ساختار باز شیف ۱-۲- دی [۴- (۲- ایمینو- ۴- اکسو پنتان) فنیل] اتان ۲۸.....
- نگاره ی ۱-۲۳ کمپلکس های مس (II) مشتق شده از لیگاند باز شیف با فضای کوئوردیناسیونی نامتقارن NN'OS ۲۹.....
- نگاره ی ۱-۲- ۱- ساختار لیگاند ۲- (E) - ۱- (۲- آمینو فنیل ایمینو) اتیل) فنول ۳۱.....
- نگاره ی ۲-۲- ۲- ساختار لیگاند ۵- بر مو سالوفن ۳۲.....
- نگاره ی ۲-۳- ۳- ساختار لیگاند متیل سالوفن ۳۳.....
- نگاره ی ۲-۴- ۴- ساختار لیگاند ۵- متوکسی سالوفن ۳۴.....
- نگاره ی ۲-۵- ۵- ساختار لیگاند ۵- نیترو سالوفن ۳۵.....
- نگاره ی ۲-۶- ۶- ساختار کمپلکس مس با استخلاف ۵- متوکسی سالوفن ۳۶.....
- نگاره ی ۲-۷- ۷- ساختار کمپلکس مس با استخلاف ۵- نیترو سالوفن ۳۷.....
- نگاره ی ۲-۸- ۸- ساختار کمپلکس مس با استخلاف ۵- بر مو سالوفن ۳۸.....
- نگاره ی ۲-۹- ۹- ساختار کمپلکس مس با استخلاف متیل سالوفن ۳۹.....
- نگاره ی ۲-۱۰- ۱۰- ساختار کمپلکس تیکل با استخلاف ۵- بر مو سالوفن ۴۰.....
- نگاره ی ۲-۱۱- ۱۱- ساختار کمپلکس تیکل با استخلاف ۵- نیترو سالوفن ۴۱.....
- نگاره ی ۲-۱۲- ۱۲- ساختار کمپلکس تیکل با استخلاف متیل سالوفن ۴۲.....
- نگاره ی ۲-۱۳- ۱۳- ساختار کمپلکس تیکل با استخلاف ۵- متوکسی سالوفن ۴۳.....
- نگاره ی ۳-۱- طیف IR لیگاند سه دندانه ۵۶.....
- نگاره ی ۳-۲- طیف الکترونی لیگاند سه دندانه ۵۶.....

- نگاره ی ۳-۳ طیف IR لیگاند ۵- برموسالوفن ۵۷
- نگاره ی ۳-۴ طیف الکترونی لیگاند ۵- برموسالوفن ۵۷
- نگاره ی ۳-۵ طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند ۵- برموسالوفن ۵۸
- نگاره ی ۳-۶ طیف IR لیگاند متیل سالوفن ۵۹
- نگاره ی ۳-۷ طیف الکترونی لیگاند متیل سالوفن ۵۹
- نگاره ی ۳-۸ طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند متیل سالوفن ۶۰
- نگاره ی ۳-۹ طیف IR لیگاند ۵- متوکسی سالوفن ۶۱
- نگاره ی ۳-۱۰ طیف الکترونی لیگاند ۵- متوکسی سالوفن ۶۱
- نگاره ی ۳-۱۱ طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند ۵- متوکسی سالوفن ۶۲
- نگاره ی ۳-۱۲ طیف IR لیگاند ۵- نیتروسالوفن ۶۳
- نگاره ی ۳-۱۳ طیف الکترونی لیگاند ۵- نیتروسالوفن ۶۳
- نگاره ی ۳-۱۴ طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند ۵- نیتروسالوفن ۶۴
- نگاره ی ۳-۱۵ طیف IR کمپلکس مس با لیگاند ۵- متوکسی سالوفن ۶۵
- نگاره ی ۳-۱۶ طیف الکترونی کمپلکس مس با لیگاند ۵- متوکسی سالوفن ۶۵
- نگاره ی ۳-۱۷ طیف IR کمپلکس مس با لیگاند ۵- نیتروسالوفن ۶۶
- نگاره ی ۳-۱۸ طیف الکترونی کمپلکس مس با لیگاند ۵- نیتروسالوفن ۶۶
- نگاره ی ۳-۱۹ ترموگرام کمپلکس مس با لیگاند ۵- نیتروسالوفن ۶۷
- نگاره ی ۳-۲۰ طیف IR کمپلکس مس با لیگاند ۵- برموسالوفن ۶۸
- نگاره ی ۳-۲۱ طیف الکترونی کمپلکس مس با لیگاند ۵- برموسالوفن ۶۸
- نگاره ی ۳-۲۲ ترموگرام کمپلکس مس با لیگاند ۵- برموسالوفن ۶۹
- نگاره ی ۳-۲۳ طیف IR کمپلکس مس با لیگاند متیل سالوفن ۷۰

- نگاره ی ۳-۲۴ طیف الکترونی کمپلکس مس با لیگاند متیل سالوفن ۷۰
- نگاره ی ۳-۲۵ ترموگرام کمپلکس مس با لیگاند متیل سالوفن ۷۱
- نگاره ی ۳-۲۶ طیف IR کمپلکس نیکل با لیگاند ۵-برمو سالوفن ۷۲
- نگاره ی ۳-۲۷ طیف الکترونی کمپلکس نیکل با لیگاند ۵-برمو سالوفن ۷۲
- نگاره ی ۳-۲۸ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس نیکل با لیگاند ۵-برمو سالوفن ۷۳
- نگاره ی ۳-۲۹ ترموگرام کمپلکس نیکل با لیگاند ۵-برمو سالوفن ۷۴
- نگاره ی ۳-۳۰ طیف IR کمپلکس نیکل با لیگاند ۵-نیترو سالوفن ۷۵
- نگاره ی ۳-۳۱ طیف الکترونی کمپلکس نیکل با لیگاند ۵-نیترو سالوفن ۷۵
- نگاره ی ۳-۳۲ ترموگرام کمپلکس نیکل با لیگاند ۵-نیترو سالوفن ۷۶
- نگاره ی ۳-۳۳ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس نیکل با لیگاند ۵-نیترو سالوفن ۷۷
- نگاره ی ۳-۳۴ طیف IR کمپلکس نیکل با لیگاند متیل سالوفن ۷۸
- نگاره ی ۳-۳۵ طیف الکترونی کمپلکس نیکل با لیگاند متیل سالوفن ۷۸
- نگاره ی ۳-۳۶ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس نیکل با لیگاند متیل سالوفن ۷۹
- نگاره ی ۳-۳۷ ترموگرام کمپلکس نیکل با لیگاند متیل سالوفن ۸۰
- نگاره ی ۳-۳۸ طیف IR کمپلکس نیکل با لیگاند ۵-متوکسی سالوفن ۸۱
- نگاره ی ۳-۳۹ طیف الکترونی کمپلکس نیکل با لیگاند ۵-متوکسی سالوفن ۸۱
- نگاره ی ۳-۴۰ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس نیکل با لیگاند ۵-متوکسی سالوفن ۸۲

فهرست جدول ها

- جدول ۱-۳ نوارهای جذبی مهم در طیف IR لیگاندها ۴۵
- جدول ۲-۳ نوارهای جذبی مهم در طیف IR کمپلکس های مس (II) ۴۶
- جدول ۳-۳ نوارهای جذبی مهم در طیف IR کمپلکس های نیکل (II) ۴۷
- جدول ۴-۳ طیف الکترونی لیگاندها در حلال کلروفرم ۴۸
- جدول ۵-۳ طیف الکترونی کمپلکس های مس (II) در حلال کلروفرم ۴۸
- جدول ۶-۳ طیف الکترونی کمپلکس های نیکل (II) در حلال کلروفرم ۴۹
- جدول ۷-۳ نتایج آنالیز عنصری کمپلکس ها ۵۳

فصل اول

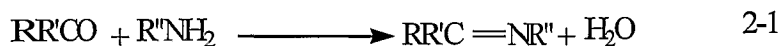
مقدمه

۱-۱ دیباچه

تهیه و شناخت ترکیب های کوئوردیناسیون همواره توجه پژوهشگران شیمی معدنی را به خود معطوف داشته است. هر چند در آغاز گسترش دانش شیمی، این ترکیب ها از جنبه های گوناگون غیر عادی به نظر می رسیدند، ولی امروزه ترکیب های کوئوردیناسیون بخش بزرگی از کارهای پژوهشی رایج در رشته ی شیمی معدنی را به خود اختصاص داده است. بررسی مقاله های علمی در شماره های اخیر مجله های شیمی نشان می دهد که حدود ۷۰٪ پژوهش های انجام شده، در زمینه ی شیمی ترکیب های کوئوردیناسیون است. اگرچه می توان از نظریه های رایج وابسته به تشکیل پیوند در این ترکیب ها استفاده نمود، ولی شیمی این ترکیب ها سرشار از پدیده های تازه و گاهی شگفت آور است که تلاش پی در پی برای بررسی آن ها ادامه دارد. هنوز سنتز این ترکیب ها در آزمایشگاه به نوآوری و تلاش گسترده نیازمند است. ادامه ی هرگونه تلاش نوین در این زمینه، نیازمند شناخت درست ریشه های بنیادی است که به کمک آن ها می توان ویژگی های این ترکیب ها را تفسیر نمود.

۲-۱ معرفی لیگاندهای باز شیف

از تراکم آمین‌های نوع اول با آلدهیدها یا کتون‌ها فرآورده‌هایی با عنوان ایمین^۱ به دست می‌آیند. ایمین‌ها دارای پیوند دوگانه میان کربن و نیتروژن (C=N) هستند (واکنش ۱-۱ و ۲-۱). بازهای شیف، ترکیب‌های ایمینی هستند که نخستین بار توسط شیف^۲ سنتز شدند و بدین نام نیز شناخته می‌شوند [۱]. این ترکیب‌ها دارای گروه آزومتین (-RC=N-) بوده و بسته به این که ترکیب کربونیل‌دار آلدهیدی یا کتونی باشد، باز شیف به دست آمده به ترتیب آلدیمینی یا کتیمینی خواهد بود [۲].



در صورتی که بازهای شیف دارای گروه عاملی مناسب مانند (-OH یا -NH₂) در نزدیکی گروه آزومتین باشند، به عنوان لیگاندهای کی‌لیت کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مولکول‌ها در ساختار خود می‌توانند اتم‌های دهنده ی نیتروژن، اکسیژن و گوگرد داشته باشند [۳]. بازهای شیف با توجه به یکسان بودن یا نبودن ترکیب کربونیل‌دار و یا وجود یا عدم وجود تقارن در ترکیب آمینی به دو گروه متقارن^۳ و نامتقارن^۴ تقسیم می‌شوند. جالب توجه است که بسیاری از ویژگی‌های کمپلکس‌های نامتقارن، همانند کمپلکس‌های متناظر متقارن خود می‌باشد [۴].

۳-۱ زمینه‌ی تاریخی سنتز بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها

بیش از یک قرن است که از انتشار نخستین گزارش در مورد بازهای شیف می‌گذرد [۵]. از آن جایی که کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف به طور مستقیم قابل تهیه هستند، شمار کمی از بازهای شیف که به طور معمول به عنوان لیگاندها استفاده می‌شوند، به صورت کمپلکس نشده تهیه و شناسایی شده‌اند. برای نمونه بیشتر کمپلکس‌های فلزی دارای لیگاند H₂Salen، به طور مستقیم از واکنشی میان یون‌های فلزی، سالیسیل آلدهید و اتیلن دی‌آمین به دست می‌آیند [۶].

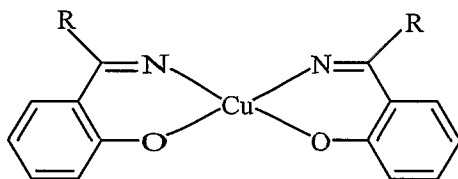
¹ Imine

² Schiff

³ Symmetrical

⁴ Unsymmetrical

نخستین کمپلکس باز شیف در سال ۱۸۴۰ توسط یورگنسن^۱، ورنر^۲ و اتلینگ^۳ ساخته شد. این ترکیب بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) (نگاره ۱) با رنگ سبز تیره بود که از واکنش مس (II) استات با سالیسیل آلدهید و آمین تهیه شد.

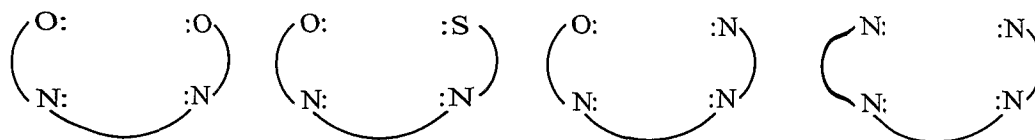


نگاره ۱-۱ ساختار نخستین کمپلکس باز شیف سنتز شده

مشتق های $R = Ar, Ph$ در نگاره ۱-۱، در سال ۱۸۶۹ توسط شیف جداسازی شدند. همچنین استوکیومتری مس به لیگاند در این ترکیب ها یک به دو تعیین شد. در این کار، شیف روش سنتزی مهم تهیه ی کمپلکس های سالیسیل آلدیمین از واکنش کمپلکس های فلزی سالیسیل آلدهید با آمین های نوع اول را ارایه داد. مثیف همچنین کمپلکس های دیگری را از تراکم اوره با سالیسیل آلدهید به دست آورد [۷]. دلپین^۴ در سال ۱۸۹۹، مشتق های بنزیل و متیل $R =$ را از واکنش استات فلز، سالیسیل آلدهید و آمین نوع اول در الکل به عنوان حلال، سنتز کرد و نسبت استوکیومتری یک به دو را در ساختار آن ها نشان داد [۸].

۴-۱ بازهای شیف چهار دندانه

بازهای شیف چهار دندانه را می توان بر اساس نوع اتم های دهنده به گروه های N_3O, N_2OS, N_2O_2, N_4 و غیره دسته بندی کرد (نگاره ۱-۲). برای نمونه سیستم N_2OS باز شیفی است که دارای دو اتم N، یک اتم دهنده S و یک اتم دهنده O است.



نگاره ۱-۲ انواع بازهای شیف چهار دندانه

توانایی بازهای شیف چهار دندانه از نوع N_2O_2 برای کوئوردینه شدن به یون های فلزی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند. در مورد بازهای شیف فعال نوری، طیف های CD و UV اطلاعاتی را در باره ی

¹ Jorgensen

² Werner

³ Etling

⁴ Delpine