





دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی

سنتز، شناسایی و ترمودینامیک برخی از کمپلکسهای فلزی بازهای شیف با  
دهنده های الکترونی مختلف

توسط

هاجر سپهرپور

استاد راهنما:

دکتر مظفر اسدی

بهمن ماه ۱۳۸۷

به نام خدا

## اظہار نامہ

اینجانب ہاجر سپہرپور (۸۵۰۸۱۸) دانشجوی رشته شیمی گرایش شیمی معدنی دانشکده علوم اظہار می کنم کہ این پایان نامہ حاصل پژوهش خودم بودہ و در جاهایی کہ از منابع دیگران استفادہ کردہ ام، نشانی دقیق و مشخصات کامل آن را نوشتہ ام. همچنین اظہار می کنم کہ تحقیق و موضوع پایان نامہ ام تکراری نیست و تعہد می نمایم کہ بدون معوز دانشگاه دستاوردهای آن را منتشر ننمودہ و یا در اختیار غیر قرار ندم. کلیہ حقوق این اثر مطابق با آیین نامہ مالکیت فکری و معنوی متعلق بہ دانشگاه شیراز است.

ہاجر سپہرپور

۱۳۸۸/۰۷/۰۷



به نام خدا

سنتز، شناسایی و ترمودینامیک برخی از کمپلکسهای فلزی بازهای شیف با دهنده های الکترونی مختلف

بوسیله ی

هاجر سپهرپور

پایان نامه

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

در رشته ی:

شیمی معدنی

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر مظفر اسدی، استاد بخش شیمی (رئیس کمیته و استاد راهنما)

دکتر خسرو محمدی، استادیار بخش شیمی (استاد راهنما)

دکتر مهدی رشیدی، استاد بخش شیمی

دکتر احمدرضا اسماعیل بیگ، استادیار بخش شیمی

دکتر سید مسعود نبوی زاده، دانشیار بخش شیمی

بهمن ۱۳۸۲

## **تقدیم به پدر و مادرم**

که وجودم همواره برایشان رنج و سختی بود و وجودشان برایم همه مهر

## **تقدیم به خواهر و برادرم**

که پیروزی و سعادتشان آرزوی من است

## سپاسگزاری

به نام خداوند جان و خرد  
کزو برتر اندیشه برنگذرد

مَنّت خدای را عزّ و جلّ، که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش مزید نعمت . هر نفسی که فرو میرود ممدّ حیات است و چون بر می آید مفرّح ذات . پس در هر نفسی دو نعمت موجود است و بر هر نعمتی شکری واجب .

مراتب امتنان و سپاس خویش را به محضر اساتید ارجمند و بزرگوارم جناب آقای دکتر مظفر اسدی و جناب آقای دکتر خسرو محمدی که این پژوهش، مرهون زحمات، راهنمایی ها، تلاش های بی دریغ و همراهی صمیمانه ایشان است، تقدیم می دارم .

از پدر و مادر عزیزم که همیشه عاشقانه برای من تلاش کرده اند قدر دانی می کنم و از خدای بزرگ فرصت کافی برای جبران گوشه ای از زحمتهای ایشان را خواستارم. از خواهر و برادرم، که در طول تحصیلم برای من زحمتهای زیادی کشیده اند، صمیمانه تشکر و قدردانی نموده و از خداوند بزرگ آرزوی سلامتی، سعادت و تعالی همه جانبه را برای ایشان، خواستارم.

از تمامی اساتید بخش شیمی بخصوص اساتید گروه شیمی معدنی تشکر و قدردانی می کنم و از اینکه به عنوان شاگرد در محضر این اساتید بوده ام خدا را شکر می کنم.  
از دوستان عزیزم از تمامی دوستان و همراهان همیشگی در آزمایشگاه تحقیقاتی دکتر اسدی، که در طی این تحقیق همواره همراه من بوده اند تشکر و قدردانی می کنم.

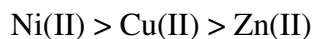
## چکیده

# سنتز، شناسایی و ترمودینامیک برخی از کمپلکسهای فلزی بازهای شیف با دهنده های الکترونی مختلف

به وسیله ی:

هاجر سپهرپور

لیگاند باز شیف چهار دندانه  $N,N'$ -بیس(۳-متوکسی سالیسیل آلدهید)- $۴و۳$ - دی آمینو بنزوفنون ( $L^1$ )، از واکنش  $۴و۳$ - دی آمینو بنزوفنون و  $۳$ -متوکسی سالیسیل آلدهید سنتز شد. سپس تعدادی از لیگاندهای باز شیف چهار دندانه جدید از واکنش  $۴و۳$ - دی آمینو بنزوفنون و دیگر مشتقات سالیسیل آلدهید سنتز شدند. این لیگاندها  $N,N'$ -بیس(۴-متوکسی سالیسیل آلدهید)- $۴و۳$ - دی آمینو بنزوفنون ( $L^2$ )،  $N,N'$ -بیس(۵-متوکسی سالیسیل آلدهید)- $۴و۳$ - دی آمینو بنزوفنون ( $L^3$ )،  $N,N'$ -بیس(۵-برمو سالیسیل آلدهید)- $۴و۳$ - دی آمینو بنزوفنون ( $L^4$ )،  $N,N'$ -بیس(۵-نیترو سالیسیل آلدهید)- $۴و۳$ - دی آمینو بنزوفنون ( $L^5$ )، می باشند. سپس کمپلکسهای چهار کئوردینه  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$  این لیگاندها بوسیله آنالیز عنصری، طیف سنجی  $IR$ ،  $^1H$ NMR و مرئی-فرابنفش شناسایی شدند. همچنین ثابتهای تشکیل این کمپلکسها از طریق تیتراسیون طیف سنجی مرئی-فرابنفش در دمای  $۲۵\text{ }^\circ\text{C}$  در دی متیل فرمامید (DMF) بدست آمد. ثابت تشکیل کمپلکس لیگاندها با نیکل بیشتر از ثابت تشکیل آنها با مس می باشد و ثابت تشکیل لیگاندها با روی کمترین است. ترتیب ثابت تشکیل به صورت زیر است:



از طرفی وجود گروههای دهنده الکترون ثابت تشکیل را نسبت به گروههای کشنده الکترون افزایش می دهد بنابراین روند ثابت تشکیل به صورت زیر است:

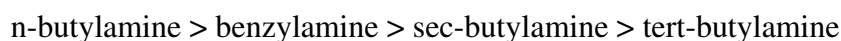


تعدادی کمپلکس های پنج کئوردینه جدید  $[CoL^1(PBu_3)]ClO_4.H_2O$ ,  $[CoL^2(PBu_3)]ClO_4.H_2O$ ,  $[CoL^3(PBu_3)]ClO_4.H_2O$ ,  $[CoL^4(PBu_3)]ClO_4.H_2O$ ,  $[CoL^5(PBu_3)]ClO_4.H_2O$  سنتز و به

وسيله آناليز عنصرى، طيف سنجى  $^1\text{HNMR}$ ، IR شناسايى شدند. همچنين ثابت تشكيل و پارامترهاى ترموديناميكي  $[\text{CoL}^2(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  به عنوان پذيرنده و تعدادى از آمينهاى خطى به عنوان دهنده الكترون در تشكيل محصول افزايشى ۱:۱ در حلال دى متيل سولفوكسيد (DMSO) اندازه گيرى شد و ثابت تشكيل و پارامترهاى ترموديناميكي  $[\text{CoL}^1(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ،  $[\text{CoL}^5(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  با n-بوتيل آمين بدست آمد. ثابتهاى تشكيل كمپلكس ها با استفاده از معادله كتلر و پارامترهاى ترموديناميكي با استفاده از معادله وانت هوف تعيين شدند. مقايسه مقادير ثابت تشكيل و پارامترهاى ترموديناميكي نشان مى دهد كه: ترتيب ثابتهاى تشكيل كمپلكس پنج كئوردينه باز شيف كبالت (III) با يك دهنده خاص از نوع آمين براساس نوع باز شيف به صورت زير است:

$$L^1 > L^2 > L^5$$

همچنين ترتيب ثابتهاى تشكيل دهنده هاى الكترون با يك كمپلكس پنج كئوردينه خاص به صورت زير است:





## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۱	۱-۱- بازهای شیف
۲	۱-۱-۱- نامگذاری بازهای شیف
۴	۲-۱- کمپلکس های فلزی باز شیف
۴	۱-۲-۱- تهیه کمپلکس های فلزی باز شیف
۴	۱-۱-۲-۱- واکنش مستقیم (Direct Reaction)
۴	۱-۱-۲-۱- انتخاب حلال
۴	۱-۲-۱-۲-۱- انتخاب یون فلزی
۵	۲-۱-۲-۱- روش ترکیب اجزا تشکیل دهنده (Constituents Combination)
۵	۳-۱-۲-۱- روش تبادل آمین (Amine Exchange)
۵	۴-۱-۲-۱- روش تبادل کی لیت (Chelate Exchange)
۶	۵-۱-۲-۱- روش تبادل فلز (Metal Exchange)
۶	۶-۱-۲-۱- سنتز قالبی (Template Synthesis)
۷	۳-۱- کاربرد کمپلکسهای فلزی باز شیف
۷	۴-۱- کبالت عنصری ضروری برای زندگی
۸	۱-۴-۱- کاربرد کمپلکس های کبالت باز شیف
۹	۵-۱- بررسی ترمودینامیک ترکیبات کوئوردیناسیون
۱۱	۶-۱- روشهای طیف سنجی
۱۲	۷-۱- سابقه تاریخی و مروری بر تحقیقات گذشته
۱۳	۸-۱ اهداف این پروژه
۱۴	فصل دوم: کارهای تجربی

صفحه	عنوان
۱۴	۱-۲- منابع مواد شیمیایی
۱۴	۲-۲- تکنیک های دستگاهی
۱۴	۱-۲-۲- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون
۱۵	۲-۲-۲- طیف سنجی مرئی-فرابنفش
۱۵	۳-۲-۲- طیف سنجی IR
۱۵	۴-۲-۲- آنالیز عنصری
۱۵	۵-۲-۲- نقطه ذوب
۱۵	۳-۲- سنتز و شناسایی ترکیبات
۱۵	۱-۳-۲- سنتز لیگاندهای باز شیف چهاردندانه
۱۶	۲-۳-۲- سنتز لیگاندهای چهاردندانه $N_2O_2$
۱۹	۳-۳-۲- سنتز کمپلکس های مس (II)، نیکل (II)، روی (II) چهار کئوردینه
۲۳	۴-۳-۲- سنتز کمپلکس های کبالت (III) پنج کئوردینه
۲۵	۴-۲- مطالعات ترمودینامیکی
	۱-۴-۲- مطالعات ترمودینامیکی تشکیل کمپلکسهای باز شیف با یون های
۲۵	$Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Ni^{2+}$
۲۵	۲-۴-۲- مطالعات ترمودینامیکی کمپلکسهای کبالت (III) باز شیف با آمینها
۲۷	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۲۷	۱-۳- ملاحظات کلی
۲۷	۲-۳- شناسایی ترکیبات
۲۷	۱-۲-۳- طیف های $^1H NMR$
۳۰	۲-۲-۳- طیفهای ارتعاشی IR
۳۵	۳-۲-۳- آنالیز عنصری
	۳-۳- مطالعات ترمودینامیکی تشکیل کمپلکسهای باز شیف با یون های
۳۶	$Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Ni^{2+}$ در حلال دی متیل فرمامید (DMF)
۳۶	۱-۳-۳- طیف های الکترونی
۳۸	۲-۳-۳- ثابت تشکیل و پارامتر ترمودینامیکی انرژی آزاد
۳۹	۱-۲-۳-۳- اثر فلز

صفحه	عنوان
۴۰	۳-۳-۲- اثر استخلافهای مختلف روی لیگاند
۴۰	۳-۳-۲- اثر موقعیت استخلاف
	۳-۴- مطالعات ترمودینامیکی تشکیل کمپلکس های کبالت (III) باز شیف با آمینهای خطی
۴۱	
۴۳	۳-۴-۱- تفسیر ترمودینامیکی
۴۴	۳-۴-۲- پارامترهای ترمودینامیکی تشکیل کمپلکس
۴۶	۳-۵- خصوصیات ترمودینامیکی کمپلکسهای کبالت (III) باز شیف با آمینها
۴۶	۳-۵-۱- اثرات الکترونی لیگاندهای باز شیف استوایی
۴۷	۳-۵-۲- اثر موقعیت استخلاف متوکسی در بازهای شیف
۴۷	۳-۵-۳ اثر دهنده ها
۴۸	۳-۶- نتیجه گیری
۸۵	منابع

## فهرست جدول ها

صفحه	عنوان و شماره
۲۹	جدول ۱-۳- داده های طیفی $^1\text{HNMR}$ لیگاندهای باز شیف $\text{N}_2\text{O}_2$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$ و $\text{CDCl}_3$
۳۰	جدول ۲-۳- داده های طیفی $^1\text{HNMR}$ کمپلکسهای باز شیف ((Ni(II), Zn(II), Co(III)) در حلال $\text{DMSO-d}_6$ و $\text{CDCl}_3$
۳۳	جدول ۳-۳- داده های طیف ارتعاشی IR بازهای شیف و کمپلکسهای آنها
۳۵	جدول ۴-۳- داده های آنالیز عنصری لیگاندهای باز شیف $\text{N}_2\text{O}_2$ و کمپلکسهای آنها
۳۷	جدول ۵-۳- داده های طیف الکترونی بازهای شیف و کمپلکسهای آنها در حلال DMF
۳۹	جدول ۶-۳- ثابت تشکیل ( $\log K_f$ ) و انرژی آزاد مربوط به لیگاندهای $L^3$ با یون های فلزی $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ در دمای $25^\circ\text{C}$ در حلال DMF
۴۰	جدول ۷-۳- ثابت تشکیل ( $\log K_f$ ) و انرژی آزاد مربوط به لیگاندهای $L^3$ , $L^4$ , $L^5$ با یون های فلزی $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ در دمای $25^\circ\text{C}$ در حلال DMF
۴۱	جدول ۸-۳- ثابت تشکیل ( $\log K_f$ ) و انرژی آزاد مربوط به لیگاندهای $L^1$ , $L^2$ , $L^3$ با یون های فلزی $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ در دمای $25^\circ\text{C}$ در حلال DMF
۴۲	جدول ۹-۳- طول موجهای اندازه گیری ثابت تشکیل در سیستمهای مختلف برای واکنش $[\text{Co}(\text{L}^n)(\text{PBu}_3)]^+ + \text{Y} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{L}^n)(\text{PBu}_3)\text{Y}]^+$
۴۵	جدول ۱۰-۳- مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی $\Delta S^\circ$ , $\Delta H^\circ$ , $\Delta G^\circ$ برای واکنش $[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ با آمینهای مختلف در حلال DMSO
۴۶	جدول ۱۱-۳- مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی $\Delta S^\circ$ , $\Delta H^\circ$ , $\Delta G^\circ$ برای واکنش $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Co}(\text{L}^5)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ با n-بوتیل آمین در حلال DMSO

- جدول ۳-۱۲- ثابتهای تشکیل،  $(10^{-1}K_f (l.mol^{-1}))$ ، برای واکنش ترکیبات کبالت (III) باز شیف با n-بوتیل آمین در حلال DMSO در دماهای مختلف ( $T = 20-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- ۴۷
- جدول ۳-۱۳- ثابتهای تشکیل،  $(10^{-1}K_f (l.mol^{-1}))$ ، برای واکنش  $[Co(L^2)(PBu_3)]^+$  با آمینهای مختلف در حلال DMSO در دماهای مختلف ( $T = 20-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- ۴۸

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۱	شکل ۱-۱- واکنش تراکمی یک ترکیب کربونیلی با آمین
۳	شکل ۲-۱- ساختار تعدادی از بازهای شیف و علایم اختصاری آنها
۸	شکل ۳-۱- کمپلکسهای باز شیف کبالت (III)
۱۶	شکل ۱-۲- ساختار لیگاند $L^1$
۱۷	شکل ۲-۲- ساختار لیگاند $L^2$
۱۷	شکل ۳-۲- ساختار لیگاند $L^3$
۱۸	شکل ۴-۲- ساختار لیگاند $L^4$
۱۸	شکل ۵-۲- ساختار لیگاند $L^5$
۱۹	شکل ۶-۲- ساختار کمپلکسهای باز شیف
۲۳	شکل ۷-۲- ساختار کمپلکس پنج کئوردینه $[CoL^n(PBu_3)]^+$ ، $n = 1-5$
۲۸	شکل ۱-۳- طیف $^1HNMR$ لیگاند $L^2$ در حلال $CDCl_3$
۲۸	شکل ۲-۳- طیف $^1HNMR$ کمپلکس $NiL^2$ در حلال $DMSO-d_6$
۲۹	شکل ۳-۳- طیف $^1HNMR$ کمپلکس $[CoL^2(PBu_3)]ClO_4.H_2O$ در حلال $DMSO-d_6$
۳۲	شکل ۴-۳- طیف ارتعاشی IR، لیگاند $L^2$
۳۲	شکل ۵-۳- طیف ارتعاشی IR، کمپلکس $NiL^2$
۳۲	شکل ۶-۳- طیف ارتعاشی IR، کمپلکس $[CoL^2(PBu_3)]ClO_4.H_2O$
۳۷	شکل ۷-۳- طیف الکترونی لیگاند $L^3$ و کمپلکس $NiL^3$ در حلال DMF
۳۹	شکل ۸-۳- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^3$ تیتر شده با نیکل (II) استات در حلال DMF
۴۲	شکل ۹-۳- تغییرات طیف الکترونی $[CoL^2(PBu_3)]ClO_4.H_2O$ در واکنش با n-بوتیل آمین در دمای $20^\circ C$ در حلال DMSO
۴۴	شکل ۱۰-۳- نمودار P در برابر C برای $[Co(L^2)(PBu_3)]ClO_4.H_2O$ تیتر شده با n-بوتیل آمین در دماهای مختلف ( $T = 20-50^\circ C$ ) در حلال DMSO

## عنوان

## صفحه

	شکل ۳-۱۱- نمودار $\ln K$ در برابر $\frac{1}{T}$ برای واکنش $[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ با
۴۵	n-بوتیل آمین در حلال DMSO
۵۰	شکل ۳-۱۲- طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند $\text{L}^1$ در حلال $\text{CDCl}_3$
۵۰	شکل ۳-۱۳- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $\text{NiL}^1$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۵۱	شکل ۳-۱۴- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $\text{ZnL}^1$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۵۱	شکل ۳-۱۵- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}^1(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۵۲	شکل ۳-۱۶- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $\text{ZnL}^2$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۵۲	شکل ۳-۱۷- طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند $\text{L}^3$ در حلال $\text{CDCl}_3$
۵۳	شکل ۳-۱۸- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $\text{NiL}^3$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۵۳	شکل ۳-۱۹- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $\text{ZnL}^3$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۵۴	شکل ۳-۲۰- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}^3(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در حلال $\text{CDCl}_3$
۵۴	شکل ۳-۲۱- طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند $\text{L}^4$ در حلال $\text{CDCl}_3$
۵۵	شکل ۳-۲۲- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $\text{NiL}^4$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۵۵	شکل ۳-۲۳- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $\text{ZnL}^4$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۵۶	شکل ۳-۲۴- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}^4(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۵۶	شکل ۳-۲۵- طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند $\text{L}^5$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۵۷	شکل ۳-۲۶- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $\text{NiL}^5$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۵۷	شکل ۳-۲۷- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $\text{ZnL}^5$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۵۸	شکل ۳-۲۸- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}^5(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در حلال $\text{DMSO-d}_6$
۵۹	شکل ۳-۲۹- طیف ارتعاشی IR لیگاند $\text{L}^1$
۵۹	شکل ۳-۳۰- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $\text{NiL}^1$
۶۰	شکل ۳-۳۱- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $\text{ZnL}^1$
۶۰	شکل ۳-۳۲- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $\text{CuL}^1$
۶۱	شکل ۳-۳۳- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $[\text{CoL}^1(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
۶۱	شکل ۳-۳۴- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $\text{ZnL}^2$
۶۲	شکل ۳-۳۵- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $\text{CuL}^2$
۶۲	شکل ۳-۳۶- طیف ارتعاشی IR لیگاند $\text{L}^3$

صفحه	عنوان
۶۳	شکل ۳-۳۷- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $NiL^3$
۶۳	شکل ۳-۳۸- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $ZnL^3$
۶۴	شکل ۳-۳۹- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $CuL^3$
۶۴	شکل ۳-۴۰- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $[CoL^3(PBu_3)]ClO_4.H_2O$
۶۵	شکل ۳-۴۱- طیف ارتعاشی IR لیگاند $L^4$
۶۵	شکل ۳-۴۲- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $NiL^4$
۶۶	شکل ۳-۴۳- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $ZnL^4$
۶۶	شکل ۳-۴۴- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $CuL^4$
۶۷	شکل ۳-۴۵- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $[CoL^4(PBu_3)]ClO_4.H_2O$
۶۷	شکل ۳-۴۶- طیف ارتعاشی IR لیگاند $L^5$
۶۸	شکل ۳-۴۷- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $NiL^5$
۶۸	شکل ۳-۴۸- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $ZnL^5$
۶۹	شکل ۳-۴۹- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $CuL^5$
۶۹	شکل ۳-۵۰- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $[CoL^5(PBu_3)]ClO_4.H_2O$
۷۰	شکل ۳-۵۱- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^1$ تیترا شده با نیکل (II) استات در حلال DMF
۷۰	شکل ۳-۵۲- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^1$ تیترا شده با روی (II) استات در حلال DMF
۷۱	شکل ۳-۵۳- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^1$ تیترا شده با مس (II) استات در حلال DMF
۷۱	شکل ۳-۵۴- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^2$ تیترا شده با روی (II) استات در حلال DMF
۷۲	شکل ۳-۵۵- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^2$ تیترا شده با مس (II) استات در حلال DMF
۷۲	شکل ۳-۵۶- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^2$ تیترا شده با نیکل (II) استات در حلال DMF



۷۳	شکل ۳-۵۷- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^3$ تیترا شده با روی (II) استات در حلال DMF
۷۳	شکل ۳-۵۸- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^3$ تیترا شده با مس (II) استات در حلال DMF
۷۴	شکل ۳-۵۹- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^4$ تیترا شده با نیکل (II) استات در حلال DMF
۷۴	شکل ۳-۶۰- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^4$ تیترا شده با روی (II) استات در حلال DMF
۷۵	شکل ۳-۶۱- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^4$ تیترا شده با مس (II) استات در حلال DMF
۷۵	شکل ۳-۶۲- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^5$ تیترا شده با نیکل (II) استات در حلال DMF
۷۶	شکل ۳-۶۳- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^5$ تیترا شده با روی (II) استات در حلال DMF
۷۶	شکل ۳-۶۴- تغییرات طیف الکترونی لیگاند $L^5$ تیترا شده با مس (II) استات در حلال DMF
۷۷	شکل ۳-۶۵- تغییرات طیف الکترونی $[CoL^2(PBu_3)]ClO_4.H_2O$ تیترا شده با بنزیل آمین در دمای $20^\circ C$ در حلال DMSO
۷۷	شکل ۳-۶۶- تغییرات طیف الکترونی $[CoL^2(PBu_3)]ClO_4.H_2O$ تیترا شده با sec-بوتیل آمین در دمای $20^\circ C$ در حلال DMSO
۷۸	شکل ۳-۶۷- تغییرات طیف الکترونی $[CoL^2(PBu_3)]ClO_4.H_2O$ تیترا شده با ترشیو بوتیل آمین در دمای $20^\circ C$ در حلال DMSO
۷۸	شکل ۳-۶۸- تغییرات طیف الکترونی $[CoL^5(PBu_3)]ClO_4.H_2O$ تیترا شده با n-بوتیل آمین در دمای $20^\circ C$ در حلال DMSO
۷۹	شکل ۳-۶۹- تغییرات طیف الکترونی $[CoL^1(PBu_3)]ClO_4.H_2O$ تیترا شده با n-بوتیل آمین در دمای $20^\circ C$ در حلال DMSO

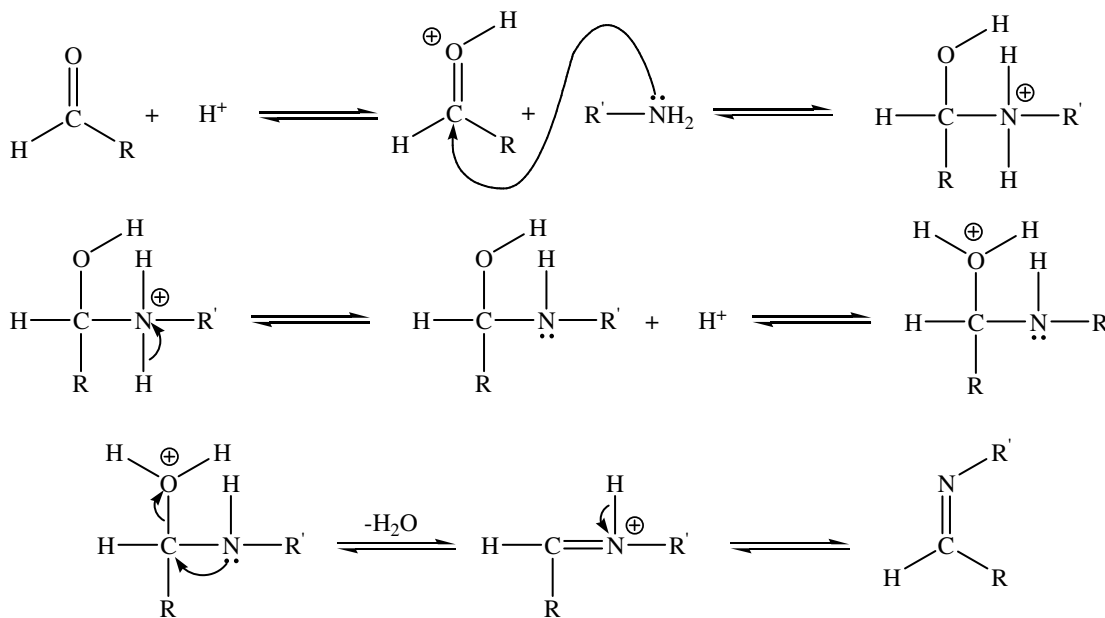
- شکل ۳-۷۰- نمودار P در برابر C برای  $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  تیتر شده با n-بوتیل آمین در دماهای مختلف ( $T = 20-50^\circ\text{C}$ ) در حلال DMSO  
۷۹
- شکل ۳-۷۱- نمودار P در برابر C برای  $[\text{Co}(\text{L}^5)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  تیتر شده با n-بوتیل آمین در دماهای مختلف ( $T = 20-50^\circ\text{C}$ ) در حلال DMSO  
۸۰
- شکل ۳-۷۲- نمودار P در برابر C برای  $[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  تیتر شده با ترشیو بوتیل آمین در دماهای مختلف ( $T = 20-50^\circ\text{C}$ ) در حلال DMSO  
۸۰
- شکل ۳-۷۳- نمودار P در برابر C برای  $[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  تیتر شده با sec-بوتیل آمین در دماهای مختلف ( $T = 20-50^\circ\text{C}$ ) در حلال DMSO  
۸۱
- شکل ۳-۷۴- نمودار P در برابر C برای  $[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  تیتر شده با بنزیل آمین در دماهای مختلف ( $T = 20-50^\circ\text{C}$ ) در حلال DMSO  
۸۱
- شکل ۳-۷۵- نمودار  $\ln K$  در برابر  $\frac{1}{T}$  برای واکنش  $[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  با sec-بوتیل آمین در حلال DMSO  
۸۲
- شکل ۳-۷۶- نمودار  $\ln K$  در برابر  $\frac{1}{T}$  برای واکنش  $[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  با بنزیل آمین در حلال DMSO  
۸۲
- شکل ۳-۷۷- نمودار  $\ln K$  در برابر  $\frac{1}{T}$  برای واکنش  $[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  با ترشیو بوتیل آمین در حلال DMSO  
۸۳
- شکل ۳-۷۸- نمودار  $\ln K$  در برابر  $\frac{1}{T}$  برای واکنش  $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  با n-بوتیل آمین در حلال DMSO  
۸۳
- شکل ۳-۷۹- نمودار  $\ln K$  در برابر  $\frac{1}{T}$  برای واکنش  $[\text{Co}(\text{L}^5)(\text{PBu}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  با n-بوتیل آمین در حلال DMSO  
۸۴

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- بازهای شیف

بازهای شیف از طریق واکنشهای تراکمی یک آمین نوع اول با یک آلدهید و یا با یک کتون بدست می آیند که این بستگی به نوع آمین و نوع آلدهید یا کتون دارد و می تواند دو، سه، چهار و یا چند دندانه باشد. در زیر واکنش تراکمی یک ترکیب کربونیلی با آمین در محیط اسیدی گزارش شده است. فرمول کلی بازهای شیف به صورت  $R_1R_2C=NR_3$  می باشد که دارای یک پیوند دوگانه کربن-نیتروژن می باشند و از طریق اتم نیتروژن به  $R_3$  که یک گروه آریلی یا آلکیلی می باشد متصل می شوند [۹-۱].



شکل ۱-۱- واکنش تراکمی یک ترکیب کربونیلی با آمین

بازهای شیف به دلیل قابلیت انعطاف پذیری در سنتز و گزینش پذیری، و حساسیت آنها در مقابل اتمهای فلز مرکزی دسته مهمی از لیگاندها را تشکیل می دهند. آنها قادرند به فلزهای مختلفی کوئوردینه شوند و با حالت‌های اکسایش گوناگونی به پایداری برسند. یونهای فلزی با نیتروژن بازهای شیف تشکیل کمپلکس می دهند و به صورت یک ایمین پایدار می باشند. وجود گروه ایمینی  $N=CH-$ ، در تعیین مکانیسم انتقال لیگاند و واکنش‌های راسمیزاسیون در سیستم‌های بیولوژیکی نقش مهمی دارد.

تاریخچه بازهای شیف به وضوح نشان می دهد که پیشرفتهای کلیدی زیادی را در شیمی معدنی به همراه داشته اند [۱۷-۱۰]. همچنین نقش اصلی آنها در زمینه شیمی کوئوردیناسیون مدرن را نمی توان نادیده گرفت [۱۰]. در زمینه بیوشیمی معدنی [۱۱]، کاتالیزوری [۱۳-۱۲]، تصویر برداری پزشکی [۱۴]، مواد نوری [۱۵] و فیلم‌های نازک [۱۶-۱۷] همچنین به عنوان بازدارنده های موثر [۱۸] پیشرفتهای چشمگیری داشته اند. تمام این موارد کاربردی، اهمیت کنونی و دیرپای باز شیف را بدون شک به عنوان دسته ارزشمندی از لیگاندها به اثبات می رساند.

### ۱-۱-۱- نامگذاری بازهای شیف

بررسی نامگذاری بازهای شیف نشان می دهد که محصولات واکنش تراکمی آمین ها با ترکیبات کربونیلی پایه و اساس این نامگذاری می باشد. به طور مثال ترکیبی که از واکنش تراکمی سالیسیل آلدهید و فنیلن دی آمین بدست می آید،  $N,N'$ -بیس سالیسیلیدین ۱و۲-فنیلن دی آمین ( $N,N'$ -bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine) نامیده می شود در حالی که در سیستم نامگذاری آیوپاک تحت عنوان ۲-(۲-(hydroxybenzylideneamino)phenylimino)methylphenol خوانده می شود. ترکیبات باز شیف را عموماً با نام مخفف به کار می برند. این علائم اختصاری از نام کتون یا آلدهید و آمین تشکیل دهنده ترکیب جدید گرفته می شود. به عنوان مثال  $N,N'$ -بیس سالیسیلیدین ۱و۲-فنیلن دی آمین ( $N,N'$ -bis(salicylidene)-1,2phenylenediamine) به صورت  $salophenH_2$  بیان می شود. اگر در ترکیب باز شیف گروه‌هایی استخلاف شده باشند، گروه استخلاف شونده قبل از علامت اختصاری می آید. به عنوان مثال:



که به صورت  $5-MeOsalophenH_2$  ذکر می شود. تعدادی از بازهای شیف و علائم اختصاری آنها در شکل ۱-۲ آورده شده است [۲۴-۱۹].