

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

سنتز و شناسایی باز شیف سه دندانه‌ی جدید، (E)-۲-((۲-مرکاپتواتیل-
ایمینو) متیل)-۴-متیل فنول، شامل اتم‌های دهنده‌ی NOS و کمپلکس-
های پالادیم، نیکل، وانادیل و مس آن

توسط:

فاطمه محمدتبار

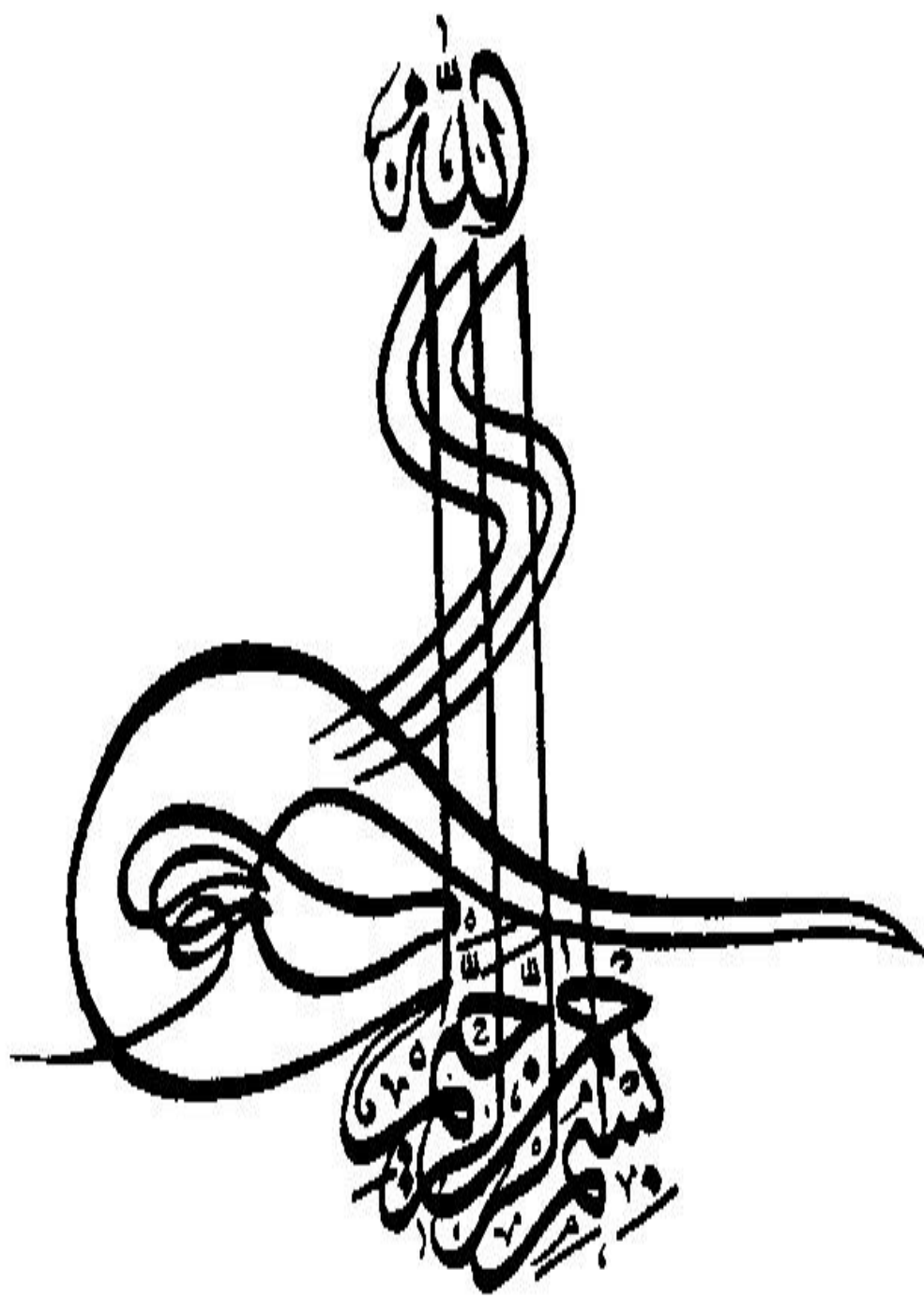
استاد راهنما:

دکتر بیتا شفاعتیان

استاد مشاور:

دکتر احمد سلیمان‌پور

شهریورماه ۱۳۹۲



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

سنتز و شناسایی باز شیف سه دندانه‌ی جدید، (E)-۲-((۲-مرکاپتواتیل-
ایمینو) متیل)-۴-متیل فنول، شامل اتم‌های دهنده‌ی NOS و کمپلکس-
های پالادیم، نیکل، وانادیل و مس آن

توسط:

فاطمه محمدتبار

استاد راهنما :

دکتر بیبا شفاعتیان

استاد مشاور:

دکتر احمد سلیمان پور

شهریورماه ۱۳۹۲

تقدیم بہ

اسطورہ ہای زندگی، پناہ خستگیم و امید بودنم
کسانی کہ وجودشان مایہ دلگرمی و صفایشان مایہ آرامش من است:

پدرو مادر عزیزم

سپاسگزاری

ای یکتای بی ہمتا تو را شاکرم چرا کہ بہ طریق علم و دانش رہنمونم ساختی۔ الہی مراد دکن تا دانش
اندم نہ نزد بانی باشد برای فزونی تکبر و غرور، نہ حلقہ ای برای اسارت و نہ دست مایہ ای برای
تجارت، بلکہ گامی باشد برای تجلیل از تو و متعالی ساختن زندگی خود و دیگران۔

از استاد با کمالات، شایستہ و دلسوزم سرکار خانم دکتر شفاعتین کہ در کمال سعہ صدر، با حسن خلق و
فروتی از بیچ لگی در این عرصہ دین نمودند و سرپرستی این پروژہ را بر عہدہ داشتند بی نہایت
سپاسگزارم۔

از استاد مشاور، جناب آقای دکتر سلیمان پور بہ دلیل زحمات بی دریغ و از اساتید محترم داور جناب
آقای دکتر کریوانی و جناب آقای دکتر ملک زادہ بہ دلیل زحمت قرائت پایان نامہ و از جناب
آقای دکتر ہنیافر، نمایندہ محترم تحصیلات تکمیلی کہ در جلسہ دفاع بندہ حضور داشتند شاکرم۔

چکیده

سنتز و شناسایی باز شیف سه دندان‌ه‌ی جدید، (E)-۲-(۲-مرکاپتوتایل‌ایمینو) متیل-۴-متیل‌فنول، شامل اتم‌های دهنده‌ی NOS و کمپلکس‌های پالادیم، نیکل، وانادیل و مس آن

توسط:

فاطمه محمدتبار

در این تحقیق لیگاند باز شیف سه دندان‌ه نامتقارن جدید از تراکم ۲-هیدروکسی-۵-متیل-بنزآلدهید با ۲-سیستامین با نسبت استوکیومتری ۱:۱ سنتز گردید. کمپلکس‌های بازشیف دو هسته‌ای از واکنش لیگاند باز شیف سه دندان‌ه شامل اتم‌های دهنده‌ی NOS با نیکل (II) استات ۴ آبه، استات پالادیم (II)، وانادیل (IV) استیل استونات و نیترات مس (II) ۳ آبه با نسبت‌های مولی ۱:۱ سنتز شدند. در این کمپلکس‌ها، لیگاند به فلزات با اتم‌های نیتروژن‌ایمینی، اکسیژن‌انولی و گوگرد تیولی کوئوردینه شدند. این کمپلکس‌ها شامل اتم‌های سولفور پل شده می‌باشند. این کمپلکس‌ها دارای نسبت استوکیومتری ۱:۱ فلز:لیگاند هستند و داده‌های هدایت مولی نشان داد که تمامی کمپلکس‌ها غیرالکترولیت می‌باشند. کمپلکس‌های فلزی دارای ساختارهای مسطح مربعی، هرم مربع القاعده و چهاروجهی هستند. مطالعات آنالیز حرارتی یک مرحله چندتایی تجزیه را نشان داد و مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد که کمپلکس‌ها به شکل‌های مختلف اکسید یا احیاء شدند. این باز شیف جدید و کمپلکس‌های آن با روش‌های FT-IR، $^1\text{H NMR}$ ، UV-Vis، فلورسانس، آنالیز عنصری و هدایت مولی شناسایی شدند.

فهرست مطالب

۱	مقدمه
۲	۱-۱- بازهای شیف
۳	۲-۱- تاریخچه‌ی بازهای شیف
۳	۳-۱- مکانیسم تشکیل بازهای شیف
۵	۴-۱- طبقه بندی لیگاندهای بازهای شیف
۶	۱-۴-۱- بازهای شیف دو دندانه‌ای
۷	۲-۴-۱- بازهای شیف سه دندانه
۷	۳-۴-۱- بازهای شیف چهار دندانه
۹	۴-۴-۱- بازهای شیف پنج دندانه و شش دندانه
۱۰	۵-۴-۱- بازهای شیف هفت دندانه
۱۰	۶-۴-۱- بازهای شیف سالن
۱۱	۷-۴-۱- بازهای شیف درشت حلقه (ماکروسیکلیک)
۱۲	۵-۱- نام‌گذاری اختصاری ترکیبات باز شیف
۱۳	۶-۱- شیمی فضایی بازهای شیف
۱۴	۷-۱- کمپلکس‌ها
۱۶	۸-۱- کمپلکس‌های باز شیف
۱۷	۹-۱- سنتز کمپلکس‌های باز شیف
۱۸	۱۰-۱- روش شناسایی کمپلکس‌های باز شیف
۱۹	۱۱-۱- کاربرد کمپلکس‌های باز شیف
۲۰	۱۲-۱- خواص مغناطیسی کمپلکس‌های فلزات واسطه
۲۱	۱۳-۱- خواص فلورسانسی کمپلکس‌های باز شیف
۲۱	۱۴-۱- وانادیم
۲۱	۱-۱۴-۱- تاریخچه وانادیم
۲۲	۲-۱۴-۱- مشخصات
۲۳	۳-۱۴-۱- ایزوتوپ‌ها
۲۳	۴-۱۴-۱- اشکال دیگر وانادیم
۲۳	۵-۱۴-۱- ترکیبات وانادیم(V)، (d')
۲۳	۱-۵-۱۴-۱- اکسید وانادیم(V) و شیمی آبی آن
۲۴	۶-۱۴-۱- ترکیبات وانادیم(IV)، (d')

۲۴	۱-۱۴-۶-۱- شیمی آبی و ترکیبات VO^{2+}
۲۵	۷-۱۴-۱- ترکیبات وانادیم(III)، (d^1)
۲۶	۸-۱۴-۱- ترکیبات وانادیم(II)، (d^3)
۲۶	۹-۱۴-۱- کاربرد بیوشیمیایی اکسو وانادیم(IV)
۲۷	۱۰-۱۴-۱- کاربردها
۲۷	۱۵-۱- نیکل
۲۸	۱-۱۵-۱- ترکیبات نیکل(II)، (d^8)
۲۸	۱-۱-۱۵-۱- شیمی مایه
۲۸	۲-۱-۱۵-۱- هالیدهای نیکل(II)
۲۹	۲-۱۵-۱- ایزوتوپهای نیکل
۲۹	۳-۱۵-۱- خواص شیمیایی نیکل
۳۰	۴-۱۵-۱- کاربردهای نیکل
۳۰	۵-۱۵-۱- کمپلکسهای نیکل
۳۱	۶-۱۵-۱- تعادل‌های ساختاری کمپلکس نیکل
۳۳	۱۶-۱- مس
۳۳	۱-۱۶-۱- ترکیبات مس(III)، (d^8)
۳۳	۲-۱۶-۱- ترکیبات مس(II)، (d^9)
۳۴	۱-۲-۱۶-۱- شیمی مایه
۳۴	۲-۲-۱۶-۱- ترکیبات ساده
۳۴	۱-۲-۲-۱۶-۱- هالیدهای مس(II)
۳۴	۲-۲-۲-۱۶-۱- سولفات مس(II)
۳۴	۳-۲-۲-۱۶-۱- نیترات مس(II)
۳۵	۳-۱۶-۱- ترکیبات مس(I)، (d^{11})
۳۵	۴-۱۶-۱- کاربردهای کمپلکسهای باز شیف مس
۳۶	۱۷-۱- پالادیم
۳۶	۱-۱۷-۱- تاریخچه
۳۶	۲-۱۷-۱- مشخصات
۳۷	۳-۱۷-۱- واکنش‌های جفت شدن کاتالیز شده پالادیم
۳۷	۴-۱۷-۱- پالادیم(II) به عنوان یک مرکز فلزی نرم
۳۸	۵-۱۷-۱- کاربرد
۳۹	فصل دوم: تجربی
۴۰	۱-۲- منابع مواد شیمیایی

۴۰ ۲-۲- تکنیک‌ها و روش‌ها
۴۰ ۱-۲-۲- تکنیک طیف سنجی IR
۴۰ ۲-۲-۲- تکنیک طیف سنجی رزونانسی مغناطیسی پروتون
۴۱ ۳-۲-۲- اندازه گیری نقطه ذوب
۴۱ ۴-۲-۲- طیف سنجی مرئی - ماوراء بنفش
۴۱ ۵-۲-۲- آنالیز عنصری
۴۱ ۶-۲-۲- طیف سنجی فلورسانس
۴۱ ۷-۲-۲- مطالعات ولتامتری چرخه‌ای
۴۲ ۸-۲-۲- آنالیز حرارتی (TGA)
۴۲ ۹-۲-۲- مطالعات مغناطیس پذیری (ترازوی گوی)
۴۲ ۳-۲- سنتز لیگاند و کمپلکس‌های باز شیف
۴۲ ۱-۳-۲- سنتز باز شیف سه دندان‌های NOS ، (E)-۲-((۲-مرکاپتو اتیل ایمینو) متیل) -۴-متیل فنول، (H ₂ L)
۴۳ ۲-۳-۲- سنتز کمپلکس باز شیف نیکل با نسبت استوکیومتری ۱:۱، (Ni ₂ L ₂)
۴۳ ۳-۳-۲- سنتز کمپلکس باز شیف پالادیم با نسبت استوکیومتری ۱:۱، (Pd ₂ L ₂)
۴۴ ۴-۳-۲- سنتز کمپلکس باز شیف وانادیل با نسبت استوکیومتری ۱:۱، (V ₂ O ₂ L ₂)
۴۴ ۵-۳-۲- سنتز کمپلکس باز شیف مس با نسبت استوکیومتری ۱:۱، (Cu ₂ L ₂)
۴۶ فصل سوم
۴۷ ۱-۳-۱- سنتز و شناسایی باز شیف سه دندان‌های NOS ، (E)-۲-((۲-مرکاپتو اتیل ایمینو) متیل) -۴-متیل فنول، (H ₂ L)
۴۷ ۳-۱-۱- طیف FT-IR باز شیف H ₂ L
۵۰ ۳-۱-۲- طیف ¹ H NMR باز شیف H ₂ L
۵۰ ۳-۱-۳- طیف الکترونی باز شیف H ₂ L
۵۵ ۳-۱-۴- اندازه‌گیری هدایت مولی باز شیف H ₂ L
۵۵ ۳-۱-۵- آنالیز عنصری باز شیف H ₂ L
۵۶ ۳-۱-۶- مطالعه‌ی طیف فلورسانس باز شیف H ₂ L
۵۸ ۳-۱-۷- مطالعات الکتروشیمی باز شیف H ₂ L، (پروسه‌ی احیاء)
۶۱ ۳-۱-۸- مطالعات الکتروشیمی باز شیف H ₂ L، (پروسه‌ی اکسید)
۶۳ ۳-۲- سنتز و شناسایی کمپلکس باز شیف (E)-۲-((۲-مرکاپتو اتیل ایمینو) متیل) -۴-متیل فنول دی نیکل (II)، (Ni ₂ L ₂)، با نسبت استوکیومتری ۱:۱

۶۳	۱-۲-۳- طیف FT-IR کمپلکس دی نیکل
۶۶	۲-۲-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس دی نیکل
۷۰	۳-۲-۳- طیف الکترونی کمپلکس دی نیکل
۷۰	۴-۲-۳- اندازه گیری هدایت کمپلکس دی نیکل
۷۲	۵-۲-۳- آنالیز عنصری کمپلکس دی نیکل
۷۲	۶-۲-۳- مطالعه طیف فلورسانس دی نیکل
۷۵	۷-۲-۳- مطالعات الکتروشیمی کمپلکس دی نیکل، (پروسهی احیاء)
۷۸	۸-۲-۳- مطالعات الکتروشیمی کمپلکس دی نیکل، (پروسهی اکسید)
۸۰	۹-۲-۳- مطالعات آنالیز حرارتی و مشتق آنالیز حرارتی کمپلکس دی نیکل
۸۲	۱۰-۲-۳- بررسی تأثیر پذیری مغناطیسی کمپلکس دی نیکل
۳-۳	سنتر و شناسایی کمپلکس باز شیف (E)-۲-(۲-مرکاپتو اتیل ایمینو) متیل -۴-متیل فنول دی پالادیم(II)، (Pd_2L_2) ، با نسبت استوکیومتری ۱:۱
۸۴	۱-۳-۳- طیف FT-IR کمپلکس دی پالادیم
۸۷	۲-۳-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس دی پالادیم
۸۷	۳-۳-۳- طیف الکترونی کمپلکس دی پالادیم
۹۰	۴-۳-۳- اندازه گیری هدایت کمپلکس دی پالادیم
۹۰	۵-۳-۳- آنالیز عنصری کمپلکس دی پالادیم
۹۱	۶-۳-۳- مطالعه طیف فلورسانس کمپلکس دی پالادیم
۹۳	۷-۳-۳- مطالعات الکتروشیمی کمپلکس دی پالادیم، (پروسهی احیاء)
۹۳	۸-۳-۳- مطالعات الکتروشیمی کمپلکس دی پالادیم، (پروسهی اکسید)
۹۶	۹-۳-۳- بررسی تأثیر پذیری مغناطیسی کمپلکس دی پالادیم
۴-۳	سنتر و شناسایی کمپلکس باز شیف (E)-۲-(۲-مرکاپتو اتیل ایمینو) متیل -۴-متیل فنول دی وانادیل(II)، (VO_2L_2) ، با نسبت استوکیومتری ۱:۱
۹۶	۱-۴-۳- طیف FT-IR کمپلکس دی وانادیل
۹۹	۲-۴-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس دی وانادیل
۹۹	۳-۴-۳- طیف الکترونی کمپلکس دی وانادیل
۹۹	۴-۴-۳- اندازه گیری هدایت کمپلکس دی وانادیل
۱۰۱	۵-۴-۳- آنالیز عنصری کمپلکس دی وانادیل
۱۰۱	۶-۴-۳- مطالعه طیف فلورسانس کمپلکس دی وانادیل
۱۰۴	۷-۴-۳- مطالعات الکتروشیمی کمپلکس دی وانادیل، (پروسهی احیاء)
۱۰۴	۸-۴-۳- مطالعات الکتروشیمی کمپلکس دی وانادیل، (پروسهی اکسید)
۱۰۷	۹-۴-۳- مطالعات آنالیز حرارتی و مشتق آنالیز حرارتی کمپلکس دی وانادیل

۱۰۸	۳-۴-۱۰- بررسی تأثیر پذیری مغناطیسی کمپلکس دی واندیل
۱۱۰	۳-۵- سنتز و شناسایی کمپلکس باز شیف (2)-(E-مرکاپتو اتیل ایمینو) متیل) -۴-متیل فنول دی کوپر(II)، (Cu ₂ L ₂)، با نسبت استوکیومتری ۱:۱
۱۱۰	۳-۵-۱- طیف FT-IR کمپلکس دی کوپر
۱۱۳	۳-۵-۲- طیف ¹ H NMR کمپلکس دی کوپر
۱۱۳	۳-۵-۳- طیف الکترونی کمپلکس دی کوپر
۱۱۳	۳-۵-۴- اندازه‌گیری هدایت کمپلکس دی کوپر
۱۱۵	۳-۵-۵- مطالعه‌ی طیف فلورسانس کمپلکس دی کوپر
۱۱۵	۳-۵-۶- بررسی تأثیر پذیری مغناطیسی کمپلکس دی کوپر
۱۱۷	منابع و مراجع

فهرست جداول

۴۸	جدول ۳-۱: نتایج طیف IR برای لیگاند H ₂ L
۵۵	جدول ۳-۲: نتایج حاصل از آنالیز عنصری و داده‌های فیزیکی برای لیگاند (H ₂ L)
۶۴	جدول ۳-۳: نتایج طیف IR برای کمپلکس Ni ₂ L ₂
۷۲	جدول ۳-۴: نتایج حاصل از آنالیز عنصری و داده‌های فیزیکی برای کمپلکس Ni ₂ L ₂
۸۱	جدول ۳-۵: نتایج حاصل از آنالیز حرارتی برای کمپلکس Ni ₂ L ₂
۸۵	جدول ۳-۶: نتایج طیف IR برای کمپلکس Pd ₂ L ₂
۹۰	جدول ۳-۷: نتایج حاصل از آنالیز عنصری و داده‌های فیزیکی برای کمپلکس Pd ₂ L ₂
۹۷	جدول ۳-۸: نتایج طیف IR برای کمپلکس V ₂ O ₂ L ₂
۱۰۱	جدول ۳-۹: نتایج حاصل از آنالیز عنصری و داده‌های فیزیکی برای کمپلکس V ₂ O ₂ L ₂
۱۰۸	جدول ۳-۱۰: نتایج حاصل از آنالیز حرارتی برای کمپلکس V ₂ O ₂ L ₂
۱۱۱	جدول ۳-۱۱: نتایج طیف IR برای کمپلکس Cu ₂ L ₂

فهرست شکل‌ها

۲	شکل ۱-۱: واکنش کلی تشکیل بازهای شیف
۴	شکل ۱-۲: حالت کلی مکانیسم تشکیل ایمین
۴	شکل ۱-۳: مراحل تشکیل ایمین
۵	شکل ۱-۴: واکنش هیدرولیز

- شکل ۱-۵: نمونه ایی از لیگاند باز شیف دو دندانه ۶
- شکل ۱-۶: نمونه‌ای از لیگاندهای باز شیف سه دندانه ۷
- شکل ۱-۷: انواع لیگاندهای باز شیف چهاردندانه ۷
- شکل ۱-۸: باز شیف استیل استون اتیلن دی ایمین ۸
- شکل ۱-۹: باز شیف سالیسیل آلدهید اتیلن دی ایمین ۸
- شکل ۱-۱۰: مثال‌هایی از بازهای شیف چهار دندانه N_2O_2 ۹
- شکل ۱-۱۱: مثال‌هایی از بازهای شیف پنج و شش دندانه ۹
- شکل ۱-۱۲: باز شیف هفت دندانه N_4O_3 غیر حلقوی ۱۰
- شکل ۱-۱۳: نمونه‌ای از لیگاند باز شیف سالن ۱۱
- شکل ۱-۱۴: دو نمونه از لیگاندهای باز شیف ماکروسیکلیک ۱۱
- شکل ۱-۱۵: N',N - بیس (سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین ۱۲
- شکل ۱-۱۶: N',N - بیس (۳-متوکسی سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین ۱۲
- شکل ۱-۱۷: قرار گرفتن گروه آزومتین و کربن آریل در یک صفحه ۱۴
- شکل ۱-۱۸: خود تراکمی ارتو آمینو بنزآلدید ۱۸
- شکل ۱-۱۹: تعادل بین چهار وجهی و مسطح مربع ۳۲
- شکل ۱-۲۰: لیگاند سه دندانه $pyimpy$ ۳۵
- شکل ۱-۲۱: کمپلکس $[Pd(PPh_2(CH_2)_n PPh_2)(CNS)_2]$ ۳۸
- شکل ۳-۱: واکنش تهیه‌ی باز شیف سه دندانه‌ی NOS ۴۷
- شکل ۳-۲: طیف FT-IR لیگاند سه دندانه‌ی NOS ۴۹
- شکل ۳-۳: طیف ^1H-NMR لیگاند سه دندانه‌ی NOS ۵۱
- شکل ۳-۴: طیف گسترده‌ی ^1H-NMR لیگاند سه دندانه‌ی NOS ۵۲
- شکل ۳-۵: طیف گسترده‌ی ^1H-NMR لیگاند سه دندانه‌ی NOS ۵۳
- شکل ۳-۶: طیف الکترونی باز شیف لیگاند سه دندانه‌ی NOS ۵۴
- شکل ۳-۷: طیف نشری باز شیف لیگاند سه دندانه‌ی NOS ۵۷
- شکل ۳-۸: ولتاموگرام چرخه‌ای محلول زمینه ۵۹
- شکل ۳-۹: ولتاموگرام چرخه‌ای باز شیف لیگاند سه دندانه‌ی NOS، (پروسه‌ی احیاء) ۶۰
- شکل ۳-۱۰: ولتاموگرام چرخه‌ای باز شیف لیگاند سه دندانه‌ی NOS، (پروسه‌ی اکسید) ۶۲
- شکل ۳-۱۱: واکنش تهیه‌ی کمپلکس (Ni_2L_2) ۶۳
- شکل ۳-۱۲: طیف FT-IR کمپلکس (Ni_2L_2) ۶۵
- شکل ۳-۱۳: طیف ^1H-NMR کمپلکس (Ni_2L_2) ۶۷
- شکل ۳-۱۴: طیف گسترده‌ی ^1H-NMR کمپلکس (Ni_2L_2) ۶۸
- شکل ۳-۱۵: طیف گسترده‌ی ^1H-NMR کمپلکس (Ni_2L_2) ۶۹

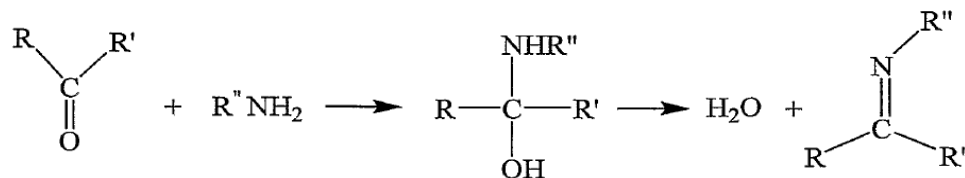
- شکل ۳-۱۶: طیف الکترونی کمپلکس (Ni₂L₂)..... ۷۱
- شکل ۳-۱۷: طیف فلورسانس کمپلکس (Ni₂L₂)..... ۷۴
- شکل ۳-۱۸: ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس (Ni₂L₂)، (پروسه‌ی احیاء)..... ۷۶
- شکل ۳-۱۹: ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس (Ni₂L₂)، (پروسه‌ی اکسید)..... ۷۹
- شکل ۳-۲۰: نمودار آنالیز حرارتی TGA و DTA کمپلکس (Ni₂L₂)..... ۸۳
- شکل ۳-۲۱: واکنش تهیه‌ی کمپلکس (Pd₂L₂)..... ۸۴
- شکل ۳-۲۲: طیف FT-IR کمپلکس (Pd₂L₂)..... ۸۶
- شکل ۳-۲۳: طیف ¹H NMR کمپلکس (Pd₂L₂)..... ۸۸
- شکل ۳-۲۴: طیف الکترونی کمپلکس (Pd₂L₂)..... ۸۹
- شکل ۳-۲۵: طیف فلورسانس کمپلکس (Pd₂L₂)..... ۹۲
- شکل ۳-۲۶: ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس (Pd₂L₂)، (پروسه‌ی احیاء)..... ۹۴
- شکل ۳-۲۷: ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس (Pd₂L₂)، (پروسه‌ی اکسید)..... ۹۵
- شکل ۳-۲۸: واکنش تهیه کمپلکس باز شیف وانادیل (V₂O₂L₂)..... ۹۶
- شکل ۳-۲۹: طیف FT-IR کمپلکس باز شیف (V₂O₂L₂)..... ۹۸
- شکل ۳-۳۰: طیف الکترونی کمپلکس باز شیف (V₂O₂L₂)..... ۱۰۰
- شکل ۳-۳۱: طیف فلورسانس کمپلکس باز شیف (V₂O₂L₂)..... ۱۰۳
- شکل ۳-۳۲: ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس (V₂O₂L₂)، (پروسه‌ی احیاء)..... ۱۰۵
- شکل ۳-۳۳: ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس (Pd₂L₂)، (پروسه‌ی اکسید)..... ۱۰۶
- شکل ۳-۳۴: نمودار آنالیز حرارتی TGA و DTA کمپلکس (Ni₂L₂)..... ۱۰۹
- شکل ۳-۳۵: واکنش تهیه کمپلکس باز شیف مس (Cu₂L₂)..... ۱۱۰
- شکل ۳-۳۶: طیف FT-IR کمپلکس باز شیف (Cu₂L₂)..... ۱۱۲
- شکل ۳-۳۷: طیف الکترونی کمپلکس باز شیف (Cu₂L₂)..... ۱۱۴
- شکل ۳-۳۸: طیف فلورسانس کمپلکس باز شیف (Cu₂L₂)..... ۱۱۶

فصل اول

مقدمہ

۱-۱- بازهای شیف^۱

بازهای شیف و کمپلکس‌های فلزات واسطه‌ی آن‌ها در طی دو قرن مورد مطالعه قرار گرفته است. بازهای شیف ترکیباتی هستند که دارای ساختاری با فرمول کلی $RR'C=NR''$ می‌باشند. در این فرمول R یک گروه آریل و R'' یک آلکیل یا آریل است [۱]. روش‌های متفاوتی برای سنتز بازهای شیف وجود دارد. عمومی‌ترین روش واکنش تراکمی بین یک آمین نوع اول با یک ترکیب کربونیل‌دار در حضور کاتالیست‌های اسیدی، تحت شرایط رفلکس است [۲]. لازم به ذکر است که در طی فرآیند رفلکس، آب ایجاد شده از سیستم جدا می‌گردد. ترکیبات کربونیل‌دار که مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: آلدهیدها، کتون‌ها، آمینو اسیدها، کاربازیدها و تیوسمی کاربازیدها (شکل ۱-۱) [۳].



شکل ۱-۱ واکنش کلی تشکیل بازهای شیف

مرحله‌ی اول در این واکنش حمله‌ی اتم نیتروژن نوکلئوفیل به کربن گروه کربونیل می‌باشد که نتیجه‌ی آن تشکیل حد واسط ناپایدار کربونیل آمین است. این واکنش نسبت به مواد اولیه برگشت‌پذیر است. ولی وقتی گروه هیدروکسیل حذف می‌شود، پیوند $C=N$ به صورت ایمین تشکیل می‌گردد [۴]. عوامل زیادی روی این واکنش تراکمی تأثیر دارند که می‌توان از pH محلول، اثرات الکترونی و فضایی ترکیب کربونیل و آمین نام برد. تشکیل بازهای شیف در شرایط بازی شدید از سرعت چندانی برخوردار نبوده و از پیشرفت واکنش ممانعت به عمل می‌آید. به طور کلی آلدهیدها سریع‌تر از کتون‌ها در واکنش تراکمی شرکت می‌نمایند. واکنش

^۱ Schiff Bases

تراکمی ممکن است به طور کلی توسط عوامل فضایی روی ترکیب آمین یا کربونیل بازداشته شود، این موضوع در حین سنتز کمپلکس‌های فلزی بیش‌تر خود را نشان می‌دهد [۳]. گروه عاملی بازهای شیف C=N بوده و این ترکیبات می‌توانند به عنوان دهنده‌ی دندان عمل کنند. اگر یک گروه عاملی مناسب مانند (OH, SH, ...) در مجاورت گروه ایمینی وجود داشته باشد این ترکیبات قادرند به عنوان لیگاند کی‌لیت دهنده عمل کنند و با یون‌های فلزی واکنش دهند. بنابراین می‌توانند بازدارنده‌ی بسیاری از واکنش‌های آنزیمی که به وسیله‌ی یون‌های فلزات واسطه کاتالیز می‌شوند باشند [۵].

۲-۱- تاریخچه بازهای شیف

اولین تهیه ایمین‌ها در قرن نوزدهم به وسیله‌ی هوگوشیف^۱ در سال ۱۸۶۴ گزارش شده است و روش‌های متنوعی برای سنتز ایمین‌ها شرح داده شد. سنتز کلاسیکی که به وسیله‌ی شیف گزارش شد، شامل تراکم یک گروه کربونیل با یک ایمین تحت تقطیر آزنوتروپیک^۲ می‌شود. در سال ۱۹۹۰ یک روش برای حذف آب، با استفاده از حلال‌های آبگیر مثل تترامتیل اورتو سیلیکات یا تری متیل اورتو فرمات توسعه یافت. در سال ۲۰۰۴ چاکرا برتی^۳ اثبات کرد که کارایی این روش‌ها به استفاده از ترکیبات کربونیلی با خصلت الکترون دوستی بالا و آمین‌هایی با قدرت هسته دوستی قوی بستگی دارد [۶].

۳-۱- مکانیسم تشکیل بازهای شیف

اتم‌های کربن الکتروفیلی آلدئیدها و کتون‌ها توسط آمین‌ها مورد حمله نوکلئوفیلی قرار می‌گیرند. همان‌طور که در شکل (۲-۱) مشاهده می‌کنید نتیجه‌ی نهایی این واکنش، ترکیبی

¹ Hugo Schiff

² Azeotropic

³ Chakra Berti

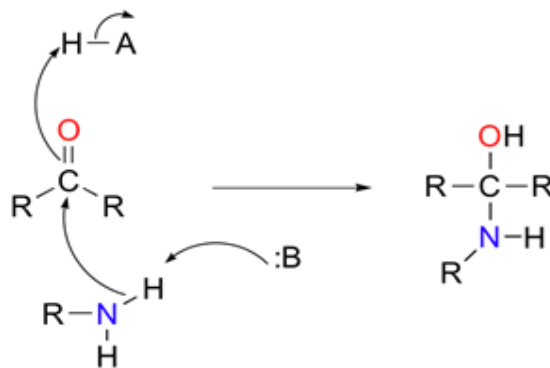
فصل اول: مقدمه

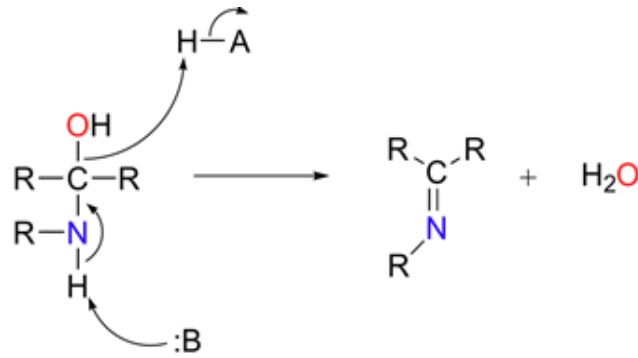
است که در آن باند دوگانه C=O به وسیله‌ی باند دوگانه C=N جانشین می‌شود. این نوع ترکیبات به عنوان ایمین یا باز شیف شناخته می‌شوند.



شکل ۱-۲ حالت کلی مکانیسم تشکیل ایمین

از نظر مکانیسمی، تشکیل ایمین شامل دو مرحله است که در شکل (۱-۳) آورده شده است. اول، نیتروژن آمین به عنوان یک نوکئوفیل به کربن کربونیل حمله می‌کند که این مرحله تقریباً مشابه تشکیل همی استال یا همی کتال است. بر اساس دانسته‌هایمان درباره‌ی مکانیسم تشکیل استال و کتال، انتظار می‌رود مرحله‌ی بعد شامل حمله‌ی آمین دوم برای تشکیل ترکیبی با یک کربن متصل شده به دو گروه آمین باشد، اما در واقع در مرحله‌ی بعدی ابتدا نیتروژن پروتون زدایی می‌شود و سپس الکترون‌ها برای بیرون کردن اکسیژن از پیوند N-H به کربن حمله کرده و به این صورت ترکیبی با پیوند دوگانه C=N یا ایمین ایجاد می‌کنند و مولکول آب به جا می‌ماند.

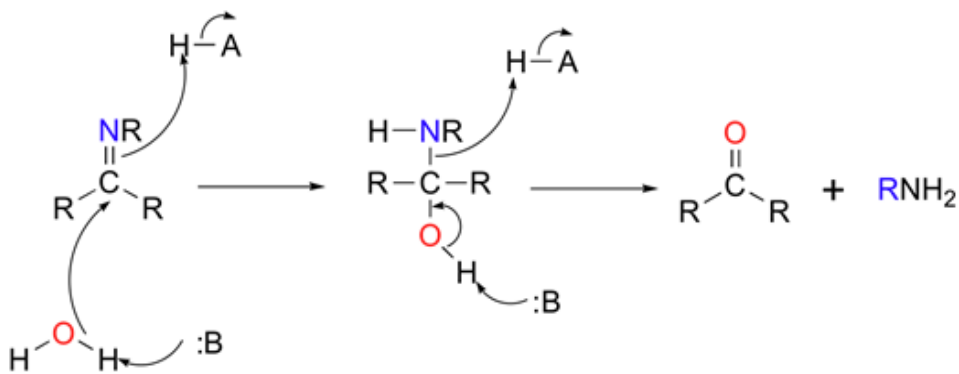




شکل ۳-۱ مراحل تشکیل ایمین

واکنش بازگشت تبدیل ایمین به آلدهید و کتون، هیدرولیز نامیده می‌شود و مکانیسم آن به

طور ساده مطابق شکل (۴-۱) معکوس تشکیل ایمین می‌باشد [۷].



شکل ۴-۱ واکنش هیدرولیز

۴-۱- طبقه بندی لیگاندهای باز شیف

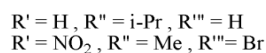
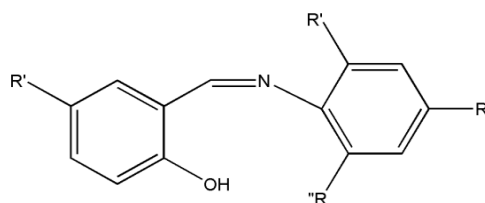
به طور کلی لیگاند به یک گونه شیمیایی (اعم از یون یا مولکول) گفته می‌شود که جفت الکترون ناپیوندی خود را در اختیار لایه والانس اتم مرکزی قرار می‌دهد. لیگاندهای باز شیف حائز اهمیت در شیمی کوئوردیناسیون، آن‌هایی هستند که در واکنش با فلز توانایی تشکیل حلقه (کی‌لیت) را داشته باشند. بنابراین حضور یک گروه عاملی مناسب با خاصیت باز لوئیس

نظیر -SH، -OH و یا اتمی نظیر N در مجاورت گروه ایمین برای این منظور ضروری است. نحوه‌ی کوئوردینه شدن لیگاندهای باز شیف، اساس طبقه‌بندی و نام‌گذاری آن‌ها را تشکیل می‌دهد. به عنوان مثال در یک باز شیف چهار دندانه‌ای می‌توان انواع سیستم‌های N_2O_2 ، N_3O ، N_2S_2 و غیره را مشاهده کرد، منظور از سیستم N_2O_2 این است که باز شیف دارای دو اتم دهنده N و دو اتم دهنده O می‌باشد. همچنین می‌توان لیگاندهای باز شیف را از لحاظ تقارن طبقه‌بندی کرد.

لیگاندها را بر حسب تعداد اتم‌های کوئوردینه دهنده آن‌ها نیز تقسیم‌بندی می‌کنند. در لیگاندهایی که از چندین اتم تشکیل شده باشند، اتمی که جفت الکترون ناپیوندی آن به اتم مرکزی واگذار می‌شود اتم کوئوردینه دهنده نامیده می‌شود [۸].

۱-۴-۱- بازهای شیف دو دندانه‌ای

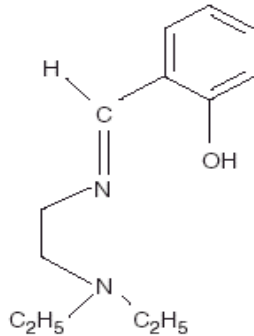
گروه وسیعی از بازهای شیف دو دندانه‌ای به عنوان لیگاندهای آلی که دارای گروه‌های دهنده‌ی O و N هستند استفاده شده‌اند. چون اکسیژن اغلب به صورت OH وجود دارد، این لیگاندها به صورت کی‌لیت تک آنیونی عمل می‌کنند، این بازهای شیف را دو دندانه‌ای در نظر می‌گیرند. اتم اکسیژن گروه هیدروکسیل تحت شرایط خاص، ممکن است بین دو اتم پل بزند نمونه‌ای از لیگاند دو دندانه در شکل (۵-۱) دیده می‌شود.



شکل ۵-۱ نمونه‌ای از لیگاند باز شیف دو دندانه

۱-۴-۲- بازهای شیف سه دندانه

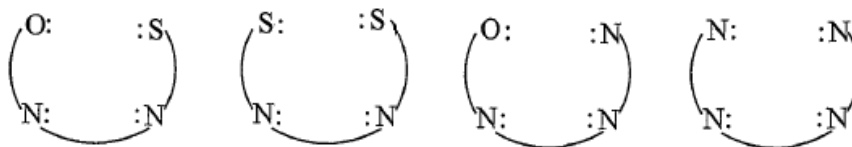
بازهای شیف سه دندانه، دارای اتم‌های کوئوردینه دهنده ONO ، NON و NOS در ساختار خود می‌باشند که در شکل (۱-۶) آورده شده است [۶].



شکل ۱-۶ نمونه‌ای از لیگاندهای باز شیف سه دندانه

۱-۴-۳- بازهای شیف چهار دندانه

این ترکیبات به صورت N_2S_2 ، N_2O_2 ، N_4 ، N_2SO کوئوردینه می‌شوند و کمپلکس‌های پایداری را تشکیل می‌دهند. بازهای شیف مزبور می‌توانند به صورت ایزومری وجود داشته باشند [۹]. این بازها در شیمی کوئوردیناسیون به صورت گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند (شکل ۱-۷).



شکل ۱-۷ انواع لیگاندهای باز شیف چهاردندانه

انواع اولیه‌ی این ترکیبات از واکنش استیل استون یا سالیسیل آلدهید با اتیلن دی‌آمین، سنتز شده‌اند (شکل ۱-۸ و ۱-۹).