



دانشگاه سمنان

دانشکده شیمی
پایان نامه کارشناسی ارشد
گرایش شیمی معدنی

موضوع:

سنتز، ویژگی‌های ساختاری و مطالعه‌ی خواص طیفی کمپلکس‌های جدید
تک‌هسته‌ای و دوهسته‌ای کبالت (III) با لیگاندهای باز شیف سه‌دندانه

استاد راهنما:

دکتر مهدی صالحی

استاد مشاور:

دکتر علی عموزاده

نگارش:

مریم حسن‌زاده اصفهانی

مهر ۱۳۹۲



دانشگاه سمنان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

تحت عنوان:

سنتر، ویژگی‌های ساختاری و مطالعه‌ی خواص طیفی کمپلکس‌های جدید
تک‌هسته‌ای و دوهسته‌ای کبالت(III) با لیگاندهای باز شیف سه‌دندانه

ارائه شده توسط:

مریم حسن‌زاده اصفهانی

در تاریخ مهرماه ۱۳۹۲ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

دکتر مهدی صالحی

دکتر علی عموزاده

دکتر مهدی بهزاد

دکتر احمد امیری

۱- استاد راهنما

۲- استاد مشاور

۳- استاد داور داخلی

۴- استاد داور خارجی

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به:

زیباترین و پر معناترین واژه‌های زندگیم:

پدر و مادر عزیز و مهربانم

که وجودم برایشان همه نجب بوده است و وجودشان، برایم همه مهر

دو خواهر و برادر عزیزم

که با وجودشان، به زندگی ام طراوت می‌بخشد.

راهنمای روشنگر این راه سخت، جناب آقای دکتر مهدی صالحی

تقدیر و تشکر:

سپاس بی‌کران پروردگار یکتا را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه‌چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

با سپاس فراوان از خانواده‌ی دلسوز و مهربانم که آرامش روحی و آسایش فکری فراهم نمودند تا با حمایت‌های همه‌جانبه در محیطی مطلوب، مراتب تحصیلی‌ام را پشت سر بگذارم.

و با تقدیر و تشکر شایسته از استاد عزیزم جناب آقای دکتر مهدی صالحی که با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و همواره راهنما و راه‌گشای من بوده‌اند.

همچنین از جناب آقای دکتر علی عموزاده به خاطر راهنمایی‌شان در تکمیل این پروژه، کمال تشکر را دارم.

از اساتید گرامی جناب آقای دکتر احمد امیری و جناب آقای دکتر مهدی بهزاد که زحمت مطالعه و حضور در جلسه دفاع از پایان‌نامه اینجانب را برعهده داشتند، سپاس فراوان دارم.

همچنین از سرکار خانم دکتر فیروزه نعمتی، به خاطر راهنمایی‌شان، صمیمانه سپاسگزارم.

از کلیه دوستان در آزمایشگاه تحقیقاتی که طی انجام پروژه از همفکری و کمک آنها بهره‌گرفتم صمیمانه سپاسگزاری نموده و موفقیت روزافزونشان را آرزومندم.

در آخر از دوستان گرامی‌ام خانم مهسا پویان، آقای مدرس دهقانی که در گردآوری این رساله به اینجانب یاری رساندند، قدردانی می‌نمایم.

سنتز، ویژگی‌های ساختاری و مطالعه‌ی خواص طیفی کمپلکس‌های جدید تک‌هسته‌ای و دوهسته‌ای کبالت(III) با لیگاندهای باز شیف سه‌دندانه

چکیده

در کار حاضر، کمپلکس‌های جدید تک‌هسته‌ای و دوهسته‌ای کبالت(III) با لیگاندهای باز شیف سه‌دندانه‌ای حاصل از تراکم ۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزآلدهید، با ۲-آمینو بنزیل الکل، ۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزآلدهید با ۲-آمینو فنول، سالیسیل‌آلدهید با ۲-آمینو بنزیل الکل، سنتز و با روش‌های طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$ ، FT-IR و انتقال الکترونی UV-Vis شناسایی و بررسی گردید. همچنین از تعدادی از این کمپلکس‌ها تک کریستال تهیه و ساختار آنها توسط پراش اشعه X مطالعه شد.

کلمات کلیدی: کبالت(III)، لیگاند باز شیف سه‌دندانه، ساختار بلوری، کمپلکس‌های دوهسته‌ای

فهرست مطالب

۱	مقدمه
۱-۱	باز شیف
۲-۱	سنتز لیگاندهای باز شیف
۳-۱	انواع بازهای شیف از دیدگاه تقارن
۱-۳-۱	بازهای شیف متقارن
۲-۳-۱	بازهای شیف نامتقارن
۴-۱	بازهای شیف سه‌دندانه
۱-۴-۱	بازهای شیف سه‌دندانه O, N, P
۲-۴-۱	بازهای شیف سه‌دندانه O, N, S
۳-۴-۱	بازهای شیف سه‌دندانه O, N, N
۴-۴-۱	بازهای شیف سه‌دندانه O, N, O
۵-۱	اهمیت و کاربرد بازهای شیف
۶-۱	روش‌های سنتز کمپلکس‌های باز شیف
۱-۶-۱	سنتز دو مرحله‌ای یا مستقیم
۲-۶-۱	سنتز تک مرحله‌ای یا الگوسازی
۳-۶-۱	مزایای روش سنتز تک مرحله‌ای
۴-۶-۱	معایب روش تهیه تک مرحله‌ای
۷-۱	کمپلکس‌های کبالت

۹	۸-۱- کمپلکس های دوهسته ای
۱۲	۹-۱- فعالیت ضد باکتری کمپلکس کبالت (III)
۱۴	۱۰-۱- اهداف پایان نامه
۱۶	بخش تجربی
۱۶	۱-۲- تجهیزات و دستگاه های آزمایشگاهی
۱۶	۲-۲- مواد آزمایشگاهی
۱۷	۳-۲- سنتز لیگاندهای باز شیف سه دندانه
۱۷	۱-۳-۲- سنتز لیگاند H_2L^1
۱۷	۲-۳-۲- سنتز لیگاند H_2L^2
۱۸	۳-۳-۲- سنتز لیگاند H_2L^3
۱۹	۴-۲- سنتز کمپلکس های باز شیف کبالت (III) با لیگاندهای سه دندانه باز شیف (NO_2)
۱۹	۱-۴-۲- سنتز کمپلکس (۱) $[Co_2^{III}(L^1)_2(py)_2(OAc)]PF_6$
۲۰	۲-۴-۲- سنتز کمپلکس (۲) $[Co^{III}(L^2)(py)_3]ClO_4$
۲۰	۳-۴-۲- سنتز کمپلکس (۳) $[Co_2^{III}(L^3)_2(py)_2(OAc)]PF_6$
۲۱	۴-۴-۲- سنتز کمپلکس (۴) $[Co_2^{III}(L^1)_2(4-Mepy)_2(OAc)]ClO_4$
۲۲	۵-۴-۲- سنتز کمپلکس (۵) $[Co_2^{III}(L^3)_2(4-Mepy)_2(OCH_3)]PF_6$
۲۴	تحلیل و بررسی نتایج
۲۴	۱-۳- شناسایی ترکیبات سنتز شده
۲۴	۱-۱-۳- شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^1
۲۵	۲-۱-۳- شناسایی کمپلکس (۱) $[Co_2^{III}(L^1)_2(py)_2(OAc)]PF_6$
۲۷	۳-۱-۳- شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^2

۲۷	[Co ^{III} (L ²)(py) ₃]ClO ₄ (۲) شناسایی کمپلکس	۴-۱-۳
۲۹	H ₂ L ³ لیگاند باز شیف	۵-۱-۳
۳۰	[Co ₂ ^{III} (L ³) ₂ (py) ₂ (OAc)]PF ₆ (۳) شناسایی کمپلکس	۶-۱-۳
۳۱	[Co ₂ ^{III} (L ¹) ₂ (4-Mepy) ₂ (OAc)]ClO ₄ (۴) شناسایی کمپلکس	۷-۱-۳
۳۳	[Co ₂ ^{III} (L ³) ₂ (4-Mepy) ₂ (OCH ₃)]PF ₆ (۵) شناسایی کمپلکس	۸-۱-۳
۳۵	بررسی ساختارهای بلوری	۲-۳
۳۵	[Co ₂ ^{III} (L ¹) ₂ (py) ₂ (OAc)]PF ₆ (۱) بررسی ساختار بلوری کمپلکس	۱-۲-۳
۳۶	[Co ^{III} (L ²)(py) ₃]ClO ₄ (۲) بررسی ساختار بلوری کمپلکس	۲-۲-۳
۳۷	[Co ₂ ^{III} (L ³) ₂ (py) ₂ (OAc)]PF ₆ (۳) بررسی ساختار بلوری کمپلکس	۳-۲-۳
۳۹	[Co ₂ ^{III} (L ³) ₂ (4-Mepy) ₂ (OCH ₃)]PF ₆ (۵) بررسی ساختار بلوری کمپلکس	۴-۲-۳
۴۰	پیشنهادهایی برای آینده	۳-۳
۴۱	ضمایم	
۱۱۶	مراجع	

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ ساختار عمومی باز شیف ۲
- شکل ۲-۱ دو نمونه از بازهای شیف متقارن ۳
- شکل ۳-۱ دو نمونه از بازهای شیف نامتقارن ۳
- شکل ۴-۱ نمونه‌ای از باز شیف سه‌دندانه O, N, P ۴
- شکل ۵-۱ نمونه‌ای از باز شیف سه‌دندانه O, N, S ۴
- شکل ۶-۱ نمونه‌ای از باز شیف سه‌دندانه O, N, N ۵
- شکل ۷-۱ نمونه‌ای از باز شیف سه‌دندانه O, N, O ۵
- شکل ۸-۱ سنتز کمپلکس به روش مستقیم ۶
- شکل ۹-۱ سنتز کمپلکس به روش الگوسازی ۷
- شکل ۱۰-۱ لیگاندهای باز شیف سه‌دندانه N₂O ۷
- شکل ۱۱-۱ یک نمونه از کمپلکس سه‌هسته‌ای کبالت ۹
- شکل ۱۲-۱ یک نمونه از کمپلکس ناجور هسته ۱۰
- شکل ۱۳-۱ یک نمونه از کمپلکس جور هسته ۱۰
- شکل ۱۴-۱ کمپلکس باز شیف کبالت (III) ۱۴
- شکل ۱۵-۱ کاتیون‌های اتیلن دی‌آمین کبالت (III) ۱۴
- شکل ۱-۲ شمای کلی روش سنتز لیگاند باز شیف H₂L¹ ۱۷
- شکل ۲-۲ شمای کلی روش سنتز لیگاند باز شیف H₂L² ۱۸
- شکل ۳-۲ شمای کلی روش سنتز لیگاند باز شیف H₂L³ ۱۸
- شکل ۴-۲ شمای کلی روش سنتز کمپلکس (۱) [Co^{III}(L¹)₂(py)₂(OAc)]PF₆ ۱۹
- شکل ۵-۲ شمای کلی روش سنتز کمپلکس (۲) [Co^{III}(L²)(py)₃]ClO₄ ۲۰
- شکل ۶-۲ شمای کلی روش سنتز کمپلکس (۳) [Co^{III}(L³)₂(py)₂(OAc)]PF₆ ۲۱
- شکل ۷-۲ شمای کلی روش سنتز کمپلکس (۴) [Co^{III}(L¹)₂(4-Mepy)₂(OAc)]ClO₄ ۲۲

- شکل ۲-۸ شمای کلی روش سنتز کمپلکس (۵) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^3)_2(4\text{-Mepy})_2(\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$ ۲۳
- شکل ۳-۱ شمای کلی روش سنتز لیگاند باز شیف H_2L^1 ۲۴
- شکل ۳-۲ شمای کلی روش سنتز کمپلکس (۱) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^1)_2(\text{py})_2(\text{OAc})]\text{PF}_6$ ۲۵
- شکل ۳-۳ شمای کلی روش سنتز لیگاند باز شیف H_2L^2 ۲۷
- شکل ۳-۴ شمای کلی روش سنتز کمپلکس (۲) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^2)(\text{py})_3]\text{ClO}_4$ ۲۸
- شکل ۳-۵ شمای کلی روش سنتز لیگاند باز شیف H_2L^3 ۲۹
- شکل ۳-۶ شمای کلی روش سنتز کمپلکس (۳) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^3)_2(\text{py})_2(\text{OAc})]\text{PF}_6$ ۳۰
- شکل ۳-۷ شمای کلی روش سنتز کمپلکس (۴) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^1)_2(4\text{-Mepy})_2(\text{OAc})]\text{ClO}_4$ ۳۲
- شکل ۳-۸ شمای کلی روش سنتز کمپلکس (۵) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^3)_2(4\text{-Mepy})_2(\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$ ۳۳
- شکل ۳-۹ ساختار بلوری کمپلکس (۱) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^1)_2(\text{py})_2(\text{OAc})]\text{PF}_6$ ۳۶
- شکل ۳-۱۱ ساختار بلوری کمپلکس (۲) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^2)(\text{py})_3]\text{ClO}_4$ ۳۷
- شکل ۳-۱۲ انباشتگی بلوری کمپلکس (۲) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^2)(\text{Py})_3]\text{ClO}_4$ ۳۷
- شکل ۳-۱۳ ساختار بلوری کمپلکس (۳) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^3)_2(\text{py})_2(\text{OAc})]\text{PF}_6$ ۳۸
- شکل ۳-۱۴ انباشتگی بلوری کمپلکس (۳) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^3)_2(\text{py})_2(\text{OAc})]\text{PF}_6$ ۳۸
- شکل ۳-۱۵ ساختار بلوری کمپلکس (۵) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^3)_2(4\text{-Mepy})_2(\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$ ۳۹
- شکل ۳-۱۶ انباشتگی بلوری کمپلکس (۵) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^3)_2(4\text{-Mepy})_2(\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$ ۴۰
- شکل ۴-۱ طیف FT-IR لیگاند H_2L^1 ۴۲
- شکل ۴-۲ طیف جذب الکترونی لیگاند H_2L^1 با غلظت 10^{-5} مول بر لیتر در حلال استونیتریل ۴۳
- شکل ۴-۳ طیف FT-IR کمپلکس (۱) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^1)_2(\text{py})_2(\text{OAc})]\text{PF}_6$ ۴۴
- شکل ۴-۴ طیف جذب الکترونی کمپلکس (۱) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^1)_2(\text{py})_2(\text{OAc})]\text{PF}_6$ با غلظت 10^{-3} و 10^{-5} مول بر لیتر در حلال استونیتریل ۴۵
- شکل ۴-۵ طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس (۱) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^1)_2(\text{py})_2(\text{OAc})]\text{PF}_6$ - حلال کلروفرم دوتره ۴۶
- شکل ۴-۶ طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس (۱) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^1)_2(\text{py})_2(\text{OAc})]\text{PF}_6$ - حلال کلروفرم دوتره ۴۷
- شکل ۴-۷ طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس (۱) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^1)_2(\text{py})_2(\text{OMe})]\text{PF}_6$ - حلال کلروفرم دوتره ۴۸
- شکل ۴-۸ طیف FT-IR لیگاند H_2L^2 ۴۹

- شکل ۴-۹ طیف جذب الکترونی لیگاند H_2L^2 با غلظت 10^{-5} مول بر لیتر در حلال استونیتریل ۵۰
- شکل ۴-۱۰ طیف FT-IR کمپلکس (۲) $[Co^{III}(L^2)(py)_3]ClO_4$ ۵۱
- شکل ۴-۱۱ طیف جذب الکترونی کمپلکس (۲) $[Co^{III}(L^2)(py)_3]ClO_4$ با غلظت 10^{-5} مول بر لیتر در حلال استونیتریل ۵۲
- شکل ۴-۱۲ طیف ^1H-NMR کمپلکس (۲) $[Co^{III}(L^2)(py)_3]ClO_4$ - حلال کلروفرم دوتره ۵۳
- شکل ۴-۱۳ طیف ^1H-NMR کمپلکس (۲) $[Co^{III}(L^2)(py)_3]ClO_4$ - حلال کلروفرم دوتره ۵۴
- شکل ۴-۱۴ طیف ^1H-NMR کمپلکس (۲) $[Co^{III}(L^2)(py)_3]ClO_4$ - حلال کلروفرم دوتره ۵۵
- شکل ۴-۱۵ طیف FT-IR لیگاند H_2L^3 ۵۶
- شکل ۴-۱۶ طیف جذب الکترونی لیگاند H_2L^3 با غلظت 10^{-5} مول بر لیتر در حلال استونیتریل ۵۷
- شکل ۴-۱۷ طیف FT-IR کمپلکس (۳) $[Co_2^{III}(L^3)_2(py)_2(OAc)]PF_6$ ۵۸
- شکل ۴-۱۸ طیف جذب الکترونی کمپلکس (۳) $[Co_2^{III}(L^3)_2(py)_2(OAc)]PF_6$ با غلظت 10^{-3} و 10^{-5} مول بر لیتر در حلال استونیتریل ۵۹
- شکل ۴-۱۹ طیف ^1H-NMR کمپلکس (۳) $[Co_2^{III}(L^3)_2(py)_2(OAc)]PF_6$ - حلال کلروفرم دوتره ۶۰
- شکل ۴-۲۰ طیف ^1H-NMR کمپلکس (۳) $[Co_2^{III}(L^3)_2(py)_2(OAc)]PF_6$ - حلال کلروفرم دوتره ۶۱
- شکل ۴-۲۱ طیف ^1H-NMR کمپلکس (۳) $[Co_2^{III}(L^3)_2(py)_2(OAc)]PF_6$ - حلال کلروفرم دوتره ۶۲
- شکل ۴-۲۲ طیف FT-IR کمپلکس (۴) $[Co_2^{III}(L^1)_2(4-Mepy)_2(OAc)]ClO_4$ ۶۳
- شکل ۴-۲۳ طیف جذب الکترونی کمپلکس (۴) $[Co_2^{III}(L^1)_2(4-Mepy)_2(OAc)]ClO_4$ با غلظت 10^{-3} و 10^{-5} مول بر لیتر در حلال استونیتریل ۶۴
- شکل ۴-۲۴ طیف ^1H-NMR کمپلکس (۴) $[Co_2^{III}(L^1)_2(4-Mepy)_2(OAc)]ClO_4$ حلال استونیتریل دوتره ۶۵
- شکل ۴-۲۵ طیف ^1H-NMR کمپلکس (۴) $[Co_2^{III}(L^1)_2(4-Mepy)_2(OAc)]ClO_4$ حلال استونیتریل دوتره ۶۶
- شکل ۴-۲۶ طیف ^1H-NMR کمپلکس (۴) $[Co_2^{III}(L^1)_2(4-Mepy)_2(OAc)]ClO_4$ حلال استونیتریل دوتره ۶۷
- شکل ۴-۲۷ طیف FT-IR کمپلکس (۵) $[Co_2^{III}(L^3)_2(4-Mepy)_2(OCH_3)]PF_6$ ۶۸
- شکل ۴-۲۸ طیف جذب الکترونی کمپلکس (۵) $[Co_2^{III}(L^3)_2(4-Mepy)_2(OCH_3)]PF_6$ با غلظت 10^{-3} و 10^{-5} مول بر لیتر در حلال استونیتریل ۶۹
- شکل ۴-۲۹ طیف ^1H-NMR کمپلکس (۵) $[Co_2^{III}(L^3)_2(4-Mepy)_2(OCH_3)]PF_6$ - حلال استونیتریل دوتره ۷۰

شکل ۳۰-۴ طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس (۵) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^3)_2(4\text{-Mepy})_2(\text{OCH}_3)\text{PF}_6]$ - حلال استونیتریل دوتره ۷۱.

شکل ۳۱-۴ طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس (۵) $[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{L}^3)_2(4\text{-Mepy})_2(\text{OCH}_3)\text{PF}_6]$ - حلال استونیتریل دوتره ۷۲.

فهرست جدول‌ها

۲۵	جدول ۱-۳ نتایج طیف FT-IR لیگاند H_2L^1
۲۶	جدول ۲-۳ نتایج طیف FT-IR کمپلکس (۱) $[Co_2^{III}(L^1)_2(py)_2(OAc)]PF_6$
۲۶	جدول ۳-۳ نتایج طیف ^1H-NMR کمپلکس (۱) $[Co_2^{III}(L^1)_2(py)_2(OAc)]PF_6$
۲۷	جدول ۴-۳ نتایج طیف FT-IR لیگاند H_2L^2
۲۸	جدول ۵-۳ نتایج طیف FT-IR کمپلکس (۲) $[Co^{III}(L^2)(py)_3]ClO_4$
۲۹	جدول ۶-۳ نتایج طیف ^1H-NMR کمپلکس (۲) $[Co^{III}(L^2)(py)_3]ClO_4$
۲۹	جدول ۷-۳ نتایج طیف FT-IR لیگاند H_2L^3
۳۰	جدول ۸-۳ نتایج طیف FT-IR کمپلکس (۳) $[Co_2^{III}(L^3)_2(py)_2(OAc)]PF_6$
۳۱	جدول ۹-۳ نتایج طیف ^1H-NMR کمپلکس (۳) $[Co_2^{III}(L^3)_2(py)_2(OAc)]PF_6$
۳۲	جدول ۱۰-۳ نتایج طیف FT-IR کمپلکس (۴) $[Co_2^{III}(L^1)_2(4-Mepy)_2(OAc)]ClO_4$
۳۳	جدول ۱۱-۳ نتایج طیف ^1H-NMR کمپلکس (۴) $[Co_2^{III}(L^1)_2(4-Mepy)_2(OAc)]ClO_4$
۳۴	جدول ۱۲-۳ نتایج طیف FT-IR کمپلکس (۵) $[Co_2^{III}(L^3)_2(4-Mepy)_2(OCH_3)]PF_6$
۳۴	جدول ۱۳-۳ نتایج طیف ^1H-NMR کمپلکس (۵) $[Co_2^{III}(L^3)_2(4-Mepy)_2(OCH_3)]PF_6$
۷۳	جدول ۱-۴ داده‌های کامل کریستالوگرافی بلورنگاری و پالایش مربوط به کمپلکس (۱).....
	جدول ۲-۴ مختصات نهایی و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی اکی والانی اتم‌های غیر هیدروژن مربوط به کمپلکس (۱).....
۷۴	ادامه جدول ۲-۴ مختصات نهایی و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی اکی والانی اتم‌های غیر هیدروژن مربوط به کمپلکس (۱).....
۷۵	به کمپلکس (۱).....
۷۵	جدول ۳-۴ طول پیوندها در کمپلکس (۱).....
۷۶	ادامه جدول ۳-۴ طول پیوندها در کمپلکس (۱).....
۷۶	جدول ۴-۴ زاویه پیوندها در کمپلکس (۱).....
۷۷	ادامه جدول ۴-۴ زاویه پیوندها در کمپلکس (۱).....
۷۷	جدول ۵-۴ پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به کمپلکس (۱).....

۷۸.....	ادامه جدول ۴-۵ پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به کمپلکس (۱)
۷۹.....	ادامه جدول ۴-۵ پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به کمپلکس (۱)
۷۹.....	جدول ۴-۶ موقعیت اتم‌های هیدروژن و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی مربوط به کمپلکس (۱)
۸۰.....	جدول ۴-۷ زاویه‌های پیچش (°) مربوط به کمپلکس (۱)
۸۱.....	ادامه جدول ۴-۷ زاویه‌های پیچش (°) مربوط به کمپلکس (۱)
۸۲.....	ادامه جدول ۴-۷ زاویه‌های پیچش (°) مربوط به کمپلکس (۱)
۸۲.....	جدول ۴-۸ داده‌های کامل کریستالوگرافی بلورنگاری و پالایش مربوط به کمپلکس (۲)
	جدول ۴-۹ مختصات نهایی و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی اکی‌والانی اتم‌های غیر هیدروژن مربوط به کمپلکس (۲)
۸۳.....	کمپلکس (۲)
۸۴.....	جدول ۴-۱۰ طول پیوندها در کمپلکس (۲)
۸۵.....	جدول ۴-۱۱ زاویه پیوندها در کمپلکس (۲)
۸۶.....	ادامه جدول ۴-۱۱ زاویه پیوندها در کمپلکس (۲)
۸۶.....	جدول ۴-۱۲ پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به کمپلکس (۲)
۸۷.....	ادامه جدول ۴-۱۲ پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به کمپلکس (۲)
۸۷.....	جدول ۴-۱۳ موقعیت اتم‌های هیدروژن و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی مربوط به کمپلکس (۲)
۸۸.....	ادامه جدول ۴-۱۳ موقعیت اتم‌های هیدروژن و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی مربوط به کمپلکس (۲)
۸۸.....	جدول ۴-۱۴ زاویه‌های پیچش (°) مربوط به کمپلکس (۲)
۸۹.....	ادامه جدول ۴-۱۴ زاویه‌های پیچش (°) مربوط به کمپلکس (۲)
۹۰.....	جدول ۴-۱۵ داده‌های کامل کریستالوگرافی بلورنگاری و پالایش مربوط به کمپلکس (۳)
	جدول ۴-۱۶ مختصات نهایی و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی اکی‌والانی اتم‌های غیر هیدروژن مربوط به کمپلکس (۳)
۹۱.....	کمپلکس (۳)
	ادامه جدول ۴-۱۶ مختصات نهایی و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی اکی‌والانی اتم‌های غیر هیدروژن مربوط به کمپلکس (۳)
۹۲.....	کمپلکس (۳)
۹۲.....	جدول ۴-۱۷ طول پیوندها در کمپلکس (۳)
۹۳.....	ادامه جدول ۴-۱۷ طول پیوندها در کمپلکس (۳)

۹۴.....	ادامه جدول ۴-۱۷ طول پیوندها در کمپلکس (۳)
۹۴.....	جدول ۴-۱۸ زاویه پیوندها در کمپلکس (۳)
۹۵.....	ادامه جدول ۴-۱۸ زاویه پیوندها در کمپلکس (۳)
۹۶.....	ادامه جدول ۴-۱۸ زاویه پیوندها در کمپلکس (۳)
۹۷.....	ادامه جدول ۴-۱۸ زاویه پیوندها در کمپلکس (۳)
۹۷.....	جدول ۴-۱۹ پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به کمپلکس (۳)
۹۸.....	ادامه جدول ۴-۱۹ پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به کمپلکس (۳)
۹۹.....	جدول ۴-۲۰ موقعیت اتم‌های هیدروژن و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی مربوط به کمپلکس (۳)
۱۰۰.....	جدول ۴-۲۱ زاویه‌های پیچش (°) مربوط به کمپلکس (۳)
۱۰۱.....	ادامه جدول ۴-۲۱ زاویه‌های پیچش (°) مربوط به کمپلکس (۳)
۱۰۲.....	ادامه جدول ۴-۲۱ زاویه‌های پیچش (°) مربوط به کمپلکس (۳)
۱۰۳.....	ادامه جدول ۴-۲۱ زاویه‌های پیچش (°) مربوط به کمپلکس (۳)
۱۰۳.....	جدول ۴-۲۲ داده‌های کامل کریستالوگرافی بلورنگاری و پالایش مربوط به کمپلکس (۵)
۱۰۴.....	ادامه جدول ۴-۲۳ مختصات نهایی و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی اکی‌والانی اتم‌های غیر هیدروژن مربوط به کمپلکس (۵)
۱۰۴.....	ادامه جدول ۴-۲۳ مختصات نهایی و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی اکی‌والانی اتم‌های غیر هیدروژن مربوط به کمپلکس (۵)
۱۰۵.....	ادامه جدول ۴-۲۴ طول پیوندها در کمپلکس (۵)
۱۰۵.....	ادامه جدول ۴-۲۴ طول پیوندها در کمپلکس (۵)
۱۰۶.....	ادامه جدول ۴-۲۴ طول پیوندها در کمپلکس (۵)
۱۰۷.....	ادامه جدول ۴-۲۴ طول پیوندها در کمپلکس (۵)
۱۰۷.....	جدول ۴-۲۵ زاویه پیوندها در کمپلکس (۵)
۱۰۸.....	ادامه جدول ۴-۲۵ زاویه پیوندها در کمپلکس (۵)
۱۰۹.....	ادامه جدول ۴-۲۵ زاویه پیوندها در کمپلکس (۵)
۱۱۰.....	ادامه جدول ۴-۲۵ زاویه پیوندها در کمپلکس (۵)
۱۱۰.....	جدول ۴-۲۶ پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به کمپلکس (۵)

- ادامه جدول ۴-۲۶ پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به کمپلکس (۵) ۱۱۱
- جدول ۴-۲۷ موقعیت اتم‌های هیدروژن و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی مربوط به کمپلکس (۵) ۱۱۲
- جدول ۴-۲۸ زاویه‌های پیچش (°) مربوط به کمپلکس (۵) ۱۱۳
- ادامه جدول ۴-۲۸ زاویه‌های پیچش (°) مربوط به کمپلکس (۵) ۱۱۴
- ادامه جدول ۴-۲۸ زاویه‌های پیچش (°) مربوط به کمپلکس (۵) ۱۱۵

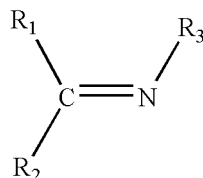
فصل اول

مقدمه

۱-۱- باز شیف^۱

بازهای شیف ترکیبات مهمی هستند که از واکنش تراکمی یک ترکیب دارای گروه کربونیل و آمین‌های نوع اول تشکیل می‌شوند. این ترکیبات اغلب به صورت کمپلکس با فلزات تهیه و مورد استفاده قرار می‌گیرند. بازهای شیف برای اولین بار توسط پروفیسور شیف به عنوان لیگاند جهت سنتز کمپلکس‌ها استفاده شدند [۱]. اما روند رو به رشد این شاخه از دهه ۱۹۵۰ آغاز گردید. کمپلکس‌های حاصل از لیگاندهای باز شیف نقش بسیار مهمی را در گسترش مفاهیم شیمی کئوردیناسیون ایفا کرده‌اند و تحقیقات در این زمینه به شکل چشم‌گیری گسترش یافته است و حتی در مفاهیم اورگانومتالیک و زیست‌شناسی معدنی نیز وارد شده‌اند. شکل ۱-۱ ساختار کلی یک لیگاند باز شیف را نشان می‌دهد.

^۱Schiff Base



R₁, R₂, R₃ = alkyl or aryl
شکل ۱-۱ ساختار عمومی باز شیف

به دلیل حضور اتم‌های سخت نیتروژن یا اکسیژن و اتم‌های نرم گوگرد در ساختار لیگاندهای باز شیف، این لیگاندها به آسانی با تعداد زیادی از فلزات واسطه، کئوردینه می‌شوند و کمپلکس‌های پایدار و رنگی تشکیل می‌دهند و بسیاری از آن‌ها خواص فیزیکی و شیمیایی و فعالیت زیست‌شناختی جالب توجهی نیز از خود نشان می‌دهند [۱].

۲-۱- سنتز لیگاندهای باز شیف

سنتز کلاسیک گزارش شده توسط پروفیسور شیف^۱ شامل تراکم ترکیب کربونیل با آمین تحت بازروانی^۲ آزنوتروپیک می‌باشد. در دهه‌ی ۱۹۹۰ سنتز با استفاده از حلال‌های نم‌گیر مانند: تترا متیل اورتو سیلیکات یا تری متیل اورتو فرمات برای حذف آب توسعه داده شد [۲] و در سال ۲۰۰۴ چک رابرتی^۳ و همکارانش نشان دادند که بازده این روش وابسته به شدت الکتروفیلی ترکیبات کربونیل و قدرت نوکلئوفیلی آمین می‌باشد [۳]. برای سنتز بازهای شیف در ۱۲ سال گذشته تعدادی خلاقیت و نوآوری و تکنیک‌های جدید گزارش شده است، از جمله می‌توان به سنتز بدون حلال، تحت تابش مایکروویو، سوسپانسیون محیط آبی، غربال مولکولی، تحت تابش مادون قرمز و تحت تابش فراصوت اشاره کرد. در میان این نوآوری‌ها، سنتز تحت تابش مایکروویو با توجه به سادگی و کارایی آن گسترش بیشتری یافته است [۲].

۳-۱- انواع بازهای شیف از دیدگاه تقارن

بازهای شیف به دو دسته متقارن و نامتقارن تقسیم می‌شوند:

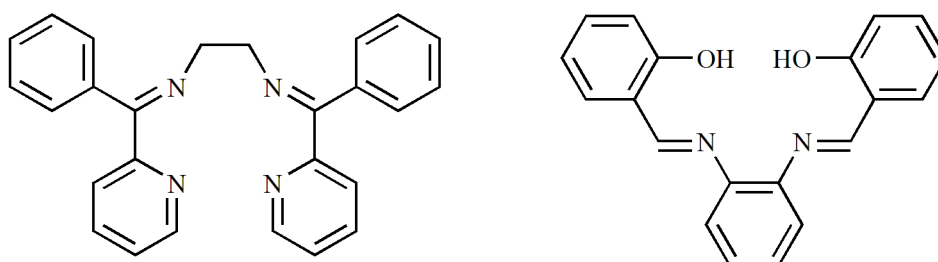
¹ Schiff

² Reflux

³ Chakraborti

۱-۳-۱- بازهای شیف متقارن

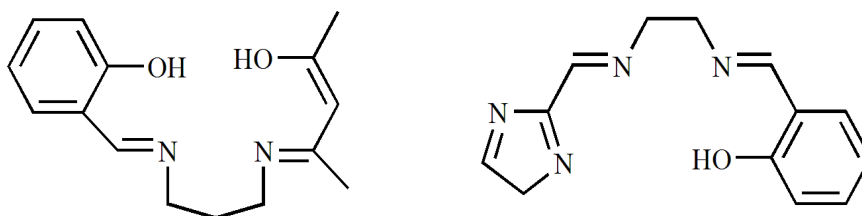
از مهم‌ترین و شناخته شده‌ترین عضو از این دسته از بازهای شیف سالن‌ها^۱ و سالوفن‌ها^۲ می‌باشند. که اسکلت ساختاری آن‌ها شامل سالیسیل آلدهید و یک دی‌آمین می‌باشد. نمونه‌هایی از بازهای شیف متقارن در شکل ۱-۲ نشان داده شده است [۴].



شکل ۱-۲ دو نمونه از بازهای شیف متقارن

۱-۳-۲- بازهای شیف نامتقارن

گونه‌های به کار رفته در تهیه این نوع بازهای شیف متفاوت است و این تفاوت موجب نامتقارن شدن این دسته از لیگاندها می‌شود. در شکل ۱-۳ نمونه‌هایی از این نوع بازهای شیف نشان داده شده است [۴].



شکل ۱-۳ دو نمونه از بازهای شیف نامتقارن

۱-۴-۱- بازهای شیف سه‌دندانه

بازهای شیف سه‌دندانه دارای اتم‌های کئوردینه شونده نظیر ONO، NON یا NSO و... در ساختار خود می‌باشند، که اغلب به عنوان مشتقاتی از لیگاندهای دودندانه‌ای با اضافه کردن گروه دهنده دیگر ظاهر

¹ Salen

² Salofen