

دانشکده شیمی  
گروه شیمی معدنی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان

سنتز و شناسایی کمپلکس های روی، مس، نیکل و کبالت از  
لیگاندهای جدید بر پایه ی سالیسیل آلدهید با دهنده های  $N_2O_4$

استاد راهنما

دکتر سیدابوالفضل حسینی یزدی

استاد مشاور

دکتر علی اکبر خاندان

پژوهشگر

پروین صمدزاده اقدام

شهریور ۱۳۹۰

نام: پروین	نامخانوادگی دانشجو: صمدزاده اقدم
عنوان پایان نامه: سنتز و شناسایی کمپلکس های روی، مس، نیکل و کبالت از لیگاندهای جدید بر پایه ی سالیسیل آلدهید با دهنده های $N_2O_4$	
استاد راهنما: دکتر سیدابوالفضل حسینی یزدی استاد مشاور: دکتر علی اکبر خاندان	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	دانشکده: شیمی
تاریخ فارغالتحصیلی: شهریور ۱۳۹۰	تعداد صفحه: ۱۲۸
کلیدواژهها: شیف باز، لیگاندهای نیتروژنی - اکسیژنی، کمپلکس های روی، مس، نیکل و کبالت، ولتامتری چرخهای، کریستالوگرافی اشعهی X	
<p><b>چکیده</b></p> <p>طی این کار پژوهشی، ابتدا دیآلدهید [ ۲- [ ۳- (۲- فرمیل فنوکسی) پروپوکسی ] بنزآلدهید] در اثر واکنش سالیسیل آلدهید با ۱و۳- دیبرومو پروپان تهیه و سپس در مجاورت هیدروکسیل آمونیوم هیدروکلرید به ۲- [۳- ۲- (هیدروکسی ایمنو متیل) فنوکسی پروپوکسی] اکسیم بنزن، دیاکسیم، تبدیل شد. در ادامه، دیاکسیم بهدست آمده توسط لیتیم آلومینیوم هیدرید به ۲و۲- (پروپیل دیوکسی) بیس بنزیل آمین، دیآمین، احیا شد. لیگاندهای شیف باز (<math>L^1</math>) و احیا شده (<math>L^2</math>) از واکنش تراکمی دیآمین با سالیسیل آلدهید بهدست آمد و توسط تکنیکهای FT-IR، <math>^1H-NMR</math> و <math>^{13}C-NMR</math> شناسایی شد. کمپلکسهای این لیگاندها با فلزات کبالت، نیکل، مس و روی تهیه، و با روشهای UV-Vis، FT-IR، آنالیز عنصری و ولتامتری چرخهای شناسایی شدند. توسط تکنیک FT-IR و جذب الکترونی کئوردیناسیونهای صورت گرفته در کمپلکسها شناسایی گردید. با مطالعات الکتروشیمی کمپلکسها دو هستهای بودن کمپلکسهای <math>ZnL^2</math> و <math>CuL^2</math> و برگشت پذیر بودن فرآیندهای ردوکس کمپلکسهای <math>NiL^2</math>، <math>CuL^1</math> (شبه برگشتپذیر)، <math>CoL^2</math> و <math>CuL^2</math> تایید شد. بررسی ساختار بلوری کمپلکس <math>NiL^2</math> نشان داد که بلور حاصل، دارای دو نوع مرکز فلزی <math>Ni(1)</math> و <math>Ni(2)</math> با دهندههای نامتقارن است. مراکز فلزی ۶ کئوردینه بوده، و فضای کئوردیناسیون برای هر دو مرکز فلزی به شکل هشت وجهی انحراف یافته میباشد.</p>	

## فهرست مطالب

### فصل اول

#### مقدمه و بررسی منابع

۱۴	..... ۱-۱ مقدمه
۱۴	..... ۱-۱-۱ شیمی کئوردیناسیون
۱۵	..... ۲-۱-۱ شیف باز
۱۶	..... ۲-۱ دهندهای نیتروژن- اکسیژن
۱۶	..... ۱-۲-۱ لیگاندهای اکسیژن دهنده
۱۷	..... ۲-۲-۱ لیگاندهای نیتروژن دهنده
۲۲	..... ۳-۲-۱ دهندهای مختلط نیتروژن- اکسیژن
۳۲	..... ۳-۱ اهمیت دهندهای نیتروژن- اکسیژن
۳۵	..... ۴-۱ مثالهای دیگر از کمپلکسهای فلزی سنتز شده با دهندهای نیتروژن- اکسیژن
۳۶	..... ۱-۴-۱ کمپلکسهای روی
۴۱	..... ۲-۴-۱ کمپلکسهای مس
۴۳	..... ۳-۴-۱ کمپلکسهای نیکل
۴۷	..... ۴-۴-۱ کمپلکس کبالت
۴۸	..... ۵-۱ هدف پروژه

### فصل دوم

#### مواد و روشها

۴۹	..... ۱-۲ دستگاهها و تجهیزات بکار برده شده
۵۰	..... ۲-۲ ترکیبات شیمیایی استفاده شده
۵۱	..... ۳-۲ خشک کردن حلالهای استفاده شده
۵۱	..... ۱-۳-۲ متانول
۵۱	..... ۲-۳-۲ ۲-۳-۲ ا و ۴- دیاکسان
۵۱	..... ۴-۲ سنتز پیشمواد
۵۱	..... ۲-۴-۱ سنتز ۲- [ ۳- (۲- فرمیل فنوکسی) پروپوکسی ] بنزآلدئید، (دیآلدئید)

۵۲	.....(اکسیم).....
۵۳	.....۲-۴-۳ سنتز ۲ و ۲'- (پروپیل دیوکسی) بیس بنزیل آمین، (دیآمین).....
۵۳	.....۲-۵ سنتز لیگاندها.....
۵۳	.....۲-۵-۱ سنتز ۱-۳ بیس [بیس (۲- بنزیل) آمین { متیل فنوکسی} - پروپان، (لیگاند $L^2$ ).....
۵۴	.....۲-۶ سنتز کمپلکسها.....
۵۵	.....۲-۶-۱ سنتز کمپلکس $ZnL^2$ .....
۵۵	.....۲-۶-۲ سنتز کمپلکسهای مس.....
۵۵	.....۲-۶-۱-۱ سنتز کمپلکس $CuL^1$ .....
۵۶	.....۲-۶-۱-۲ سنتز کمپلکس $CuL^2$ .....
۵۶	.....۲-۶-۳ سنتز کمپلکسهای نیکل.....
۵۶	.....۲-۶-۱-۳ سنتز کمپلکس $NiL^1$ .....
۵۶	.....۲-۶-۱-۲ سنتز کمپلکس $NiL^2$ .....
۵۷	.....۲-۶-۴ سنتز کمپلکسهای کبالت.....
۵۷	.....۲-۶-۱-۴ سنتز کمپلکس $CoL^1$ .....
۵۷	.....۲-۶-۱-۲ سنتز کمپلکس $CoL^2$ .....

## فصل سوم

### نتایج و بحث

۵۸	.....۳-۱ شناسایی پیشمادهها.....
۵۸	.....۳-۱-۱ شناسایی دیآلدئید.....
۵۹	.....۳-۱-۲ شناسایی دیاکسیم.....
۶۱	.....۳-۱-۳ شناسایی دیآمین.....
۶۷	.....۳-۲ شناسایی لیگاندها.....
۶۷	.....۳-۲-۱ شناسایی لیگاند $L^1$ .....
۷۳	.....۳-۲-۲ شناسایی لیگاند $L^2$ .....
۸۴	.....۳-۳ شناسایی کمپلکسها.....

۸۴	..... $L^1$ شناسایی کمپلکسهای سنتز شده با لیگاند
۸۴	..... $CuL^1$ شناسایی کمپلکس
۸۶	..... $NiL^1$ شناسایی کمپلکس
۸۷	..... $CoL^1$ شناسایی کمپلکس
۸۸	..... $L^2$ شناسایی کمپلکسهای سنتز شده با لیگاند
۸۸	..... $ZnL^2$ شناسایی کمپلکس
۹۰	..... $CuL^2$ شناسایی کمپلکس
۹۲	..... $NiL^2$ شناسایی کمپلکس
۹۴	..... $CoL^2$ شناسایی کمپلکس
۹۶	..... ۴-۳ مطالعات الکتروشیمیایی
۹۶	..... ۱-۴-۳ بررسی ولتامتری چرخهای لیگاندهای $L^1$ و $L^2$
۹۹	..... ۲-۴-۳ بررسی ولتامتری چرخهای کمپلکسها
۹۹	..... ۱-۲-۴-۳ بررسی ولتامتری چرخهای کمپلکسهای سنتز شده با لیگاند $L^1$
۹۹	..... ۱-۱-۲-۴-۳ بررسی ولتامتری چرخهای کمپلکس $CuL^1$
۱۰۱	..... ۲-۱-۲-۴-۳ بررسی ولتامتری چرخهای کمپلکس $NiL^1$
۱۰۲	..... ۳-۱-۲-۴-۳ بررسی ولتامتری چرخهای کمپلکس $CoL^1$
۱۰۴	..... ۲-۲-۴-۳ بررسی ولتامتری چرخهای کمپلکسهای سنتز شده با لیگاند $L^2$
۱۰۴	..... ۱-۲-۲-۴-۳ بررسی ولتامتری چرخهای کمپلکس $ZnL^2$
۱۰۶	..... ۲-۲-۲-۴-۳ بررسی ولتامتری چرخهای کمپلکس $CuL^2$
۱۰۸	..... ۳-۲-۲-۴-۳ بررسی ولتامتری چرخهای کمپلکس $NiL^2$
۱۱۰	..... ۴-۲-۲-۴-۳ بررسی ولتامتری چرخهای کمپلکس $CoL^2$
۱۱۱	..... ۵-۳ بررسی طیفهای جذب الکترونی
۱۱۱	..... ۱-۵-۳ بررسی طیفهای جذب الکترونی لیگاندهای $L^1$ و $L^2$ در ناحیهی فرابنفش
۱۱۲	..... ۲-۵-۳ بررسی طیفهای جذب الکترونی کمپلکسها
۱۱۳	..... ۱-۲-۵-۳ طیفهای جذب الکترونی کمپلکسهای سنتز شده با لیگاند $L^1$
۱۱۵	..... ۲-۲-۵-۳ طیفهای جذب الکترونی کمپلکسهای سنتز شده با لیگاند $L^2$
۱۱۶	..... ۶-۳ بررسی ساختار مولکولی و بلوری کمپلکس $Ni_4L_2^2(CH_3COO)_4 \cdot 3CH_3OH$

۱۱۸	..... ساختار هندسی ۱-۶-۳
۱۲۳	..... اتمهای پل شونده ۲-۶-۳
۱۲۳	..... پلهای استات ۱-۲-۶-۳
۱۲۴	..... پلهای فنولات ۲-۲-۶-۳
۱۲۴	..... بررسی برهمکنشهای درون و بین مولکولی موجود در ساختار بلور ۳-۶-۳
۱۲۵	..... برهمکنشهای تجمعی $\pi$ ...CH ۱-۳-۶-۳
۱۲۷	..... پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی ۲-۳-۶-۳
۱۳۵	..... نتیجهگیری ۷-۳
۱۳۶	..... پیشنهادات ۸-۳
۱۳۷	..... منابع

## فهرست جداول

### فصل دوم

#### مواد و روشها

۵۰	..... جدول ۱-۲ مشخصات ترکیبات شیمیایی استفاده شده
----	---

### فصل سوم

#### نتایج و بحث

۵۹	..... جدول ۱-۳ برخی از فرکانسهای ارتعاشی دیآلدهید
۶۰	..... جدول ۲-۳ برخی از فرکانسهای ارتعاشی دیاکسیم
۶۱	..... جدول ۳-۳ برخی از فرکانسهای ارتعاشی دیآمین
	..... جدول ۴-۳ جابجایی شیمیایی ( $\delta$ / ppm) پروتونهای موجود در ساختمان دیآمین نسبت به باقیماندهی
۶۴	..... حلال، در حلال $D_2O$
۶۸	..... جدول ۵-۳ برخی از فرکانسهای ارتعاشی لیگاند $L^1$
	..... جدول ۶-۳ جابجایی شیمیایی ( $\delta$ / ppm) پروتونهای موجود در ساختمان لیگاند $L^1$ نسبت به TMS در
۷۰	..... حلال $CDCl_3$

۷۴	جدول ۳-۷ برخی از فرکانسهای ارتعاشی لیگاند $L^2$ .....
۷۴	جدول ۳-۸ جابجایی شیمیایی ( $\delta$ / ppm ) پروتونهای موجود در ساختمان لیگاند $L^2$ نسبت به باقیماندهی حلال، در حلال $D_2O$ .....
۸۴	جدول ۳-۹ برخی خصوصیات فیزیکی کمپلکسها.....
۸۵	جدول ۳-۱۰ برخی از فرکانسهای ارتعاشی کمپلکس $CuL^1$ .....
۸۷	جدول ۳-۱۱ برخی از فرکانسهای ارتعاشی کمپلکس $NiL^1$ .....
۸۷	جدول ۳-۱۲ برخی از فرکانسهای ارتعاشی کمپلکس $CoL^1$ .....
۸۹	جدول ۳-۱۳ برخی از فرکانسهای ارتعاشی کمپلکس $ZnL^2$ .....
۸۹	جدول ۳-۱۴ نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $ZnL^2$ .....
۹۱	جدول ۳-۱۵ برخی از فرکانسهای ارتعاشی کمپلکس $CuL^2$ .....
۹۱	جدول ۳-۱۶ نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $CuL^2$ .....
۹۳	جدول ۳-۱۷ برخی از فرکانسهای ارتعاشی کمپلکس $NiL^2$ .....
۹۳	جدول ۳-۱۸ نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $NiL^2$ .....
۹۵	جدول ۳-۱۹ برخی از فرکانسهای ارتعاشی کمپلکس $CoL^2$ .....
۹۶	جدول ۳-۲۰ نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $CoL^2$ .....
۹۶	جدول ۳-۲۱ نتایج و لتاموگرامهای چرخهای کمپلکسها با لیگاندهای $L^1$ و $L^2$ .....
۱۱۲	جدول ۳-۲۲ نتایج طیفهای جذب الکترونی ناحیهی UV برای لیگاندهای $L^1$ و $L^2$ در حلال DMF.....
۱۱۳	جدول ۳-۲۳ طول موجها (nm) و نوع انتقالات مربوط برای کمپلکسها با لیگاندهای $L^1$ و $L^2$ .....
۱۱۷	جدول ۳-۲۴ نتایج و دادههای کریستالوگرافی بلور $Ni_4L_2^2(CH_3COO)_4.3CH_3OH$ .....
۱۲۰	جدول ۳-۲۵ اندازهی زوایا (°) و طول پیوندهای کئوردیناسیونی (Å) برای مرکز Ni(1) در بلور $Ni_4L_2^2(CH_3COO)_4.3CH_3OH$ .....
۱۲۰	جدول ۳-۲۶ اندازهی زوایا (°) و طول پیوندهای کئوردیناسیونی (Å) برای مرکز Ni(2) در بلور $Ni_4L_2^2(CH_3COO)_4.3CH_3OH$ .....
۱۲۲	جدول ۳-۲۷ اندازهی طول پیوندها (Å) در بلور $Ni_4L_2^2(CH_3COO)_4.3CH_3OH$ .....
۱۳۰	جدول ۳-۲۸ اندازهی زاویهی پیوندها (°) در بلور $Ni_4L_2^2(CH_3COO)_4.3CH_3OH$ .....
۱۳۰	جدول ۳-۲۹ مختصات اتمی ( $\times 10^4$ ) و پارامترهای جابجایی ایزوتوپ ( $A^2 \times 10^3$ ) بلور $Ni_4L_2^2(CH_3COO)_4.3CH_3OH$ .....
۱۳۲	جدول ۳-۳۰ مختصات اتمی ( $\times 10^4$ ) و پارامترهای جابجایی ایزوتوپ ( $A^2 \times 10^3$ ) بلور $Ni_4L_2^2(CH_3COO)_4.3CH_3OH$ .....

جدول ۳-۳۰ مختصات اتمی هیدروژن‌ها ( $\times 10^4$ ) و پارامترهای جابجایی ایزوتوپ ( $A^2 \times 10^3$ ) بلور  $\text{Ni}_4\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  ..... ۱۳۳

جدول ۳-۳۱ پارامترهای جابجایی ایزوتوپ ( $A^2 \times 10^3$ ) بلور  $\text{Ni}_4\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  ..... ۱۳۴

## فهرست اشکال

### فصل اول

#### مقدمه و بررسی منابع

- شکل ۱-۱ لیگاندهای اکسیژن دهنده ..... ۱۶
- شکل ۲-۱ لیگاندهای نیتروژن دهنده ..... ۱۷
- شکل ۳-۱ ساختار کمپلکس  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ..... ۱۹
- شکل ۴-۱ دهنده‌های مختلط نیتروژن - اکسیژن ..... ۲۳
- شکل ۵-۱ ساختار مولکولی لیگاند BAMP ( $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ..... ۲۶
- شکل ۶-۱ ساختار کریستالی BAMP ..... ۲۶
- شکل ۷-۱ دیاگرام ORTEP لیگاند  $\text{L1OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ..... ۲۷
- شکل ۸-۱ کمپلکس دوهسته‌ای نمک استات روی با لیگاندهای بخش بخش متقارن ..... ۲۹
- شکل ۹-۱ کمپلکس‌های دوهسته‌ای لیگاندهای  $\alpha$ -دیاکسیمی ( $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}} \text{ x:H}_2\text{O or O}$ ) ..... ۳۱
- شکل ۱۰-۱ کمپلکس‌های تکهسته‌ای کبالت و مس (II) با لیگاندهای  $\alpha$ -دیاکسیمی ..... ۳۱
- شکل ۱۱-۱ کمپلکس‌های دوهسته‌ای نیکل و روی (II) با لیگاندهای  $\alpha$ -دیاکسیمی ..... ۳۱
- شکل ۱۲-۱ ساختار شیف باز با خاصیت فلورسانس وابسته به pH ..... ۳۴
- شکل ۱۳-۱ ساختارهای ORTEP کمپلکس‌های  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ..... ۳۶
- شکل ۱۴-۱ نمایش برهمکنش‌های تجمعی  $\pi$ - $\pi$  بین حلقه‌های ۲ و ۲'-بیپیریدین لایه‌های مجاور هم (a)،  
نمایش پیوندهای هیدروژنی (b) ..... ۳۹
- شکل ۱۵-۱ ساختار مولکولی لیگاند L و کمپلکس  $[\text{Zn}_2\text{L}^2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  ..... ۴۱
- شکل ۱۶-۱ ساختار مولکولی  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{IP})_2\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ..... ۴۱
- شکل ۱۷-۱ نمایش 3D کمپلکس  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{IP})_2\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  در امتداد محور b ..... ۴۲
- شکل ۱۸-۱ برهمکنش‌های تجمعی  $\pi$ - $\pi$  کمپلکس  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{IP})_2\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  بین مولکول‌های  
مجاور ..... ۴۲



- شکل ۱-۱۹ ساختار مولکولی کمپلکس  $[\text{Cu}_2(\text{salen})_2(\mu\text{-O})_2]$  (a)، نمایش انباشتگیهای مولکولی در ایجاد سوپرا مولکول (b) ..... ۴۳
- شکل ۱-۲۰ لیگاندهای AMA و HTCD (a)، ساختار بلوری کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{AMA})_2(\text{ONO}_2)_2]$  (b) ..... ۴۴
- شکل ۱-۲۱ ساختار کمپلکسهای  $\text{rac-}[\text{Ni}(\text{HTCD})(\text{O}_2\text{NO})]\text{Br}$  (راست) و  $\text{meso-}[\text{Ni}(\text{HTCD})(\text{ONO}_2)_2]$  (چپ) ..... ۴۵
- شکل ۱-۲۲ لیگاندهای ۵ دندانهای آسیل - سالیسیل - هیدرازید: N-پارا نیتروبنزوایل سالیسیل هیدرازیدات  $(\text{H}_3\text{-}o\text{-nbzshz})$  (b) ..... ۴۶
- شکل ۱-۲۳ ساختار مولکولی کمپلکسهای  $\text{Ni}_3(o\text{-nbzshz})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$  (۱) و  $\text{Ni}_3(p\text{-nbzshz})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$  (۲) ..... ۴۶
- شکل ۱-۲۴ کمپلکس سه هستهای کبالت ..... ۴۷
- شکل ۱-۲۵ لیگاندهای سنتزی جدید  $L^1$  و  $L^2$  ..... ۴۸

## فصل سوم

### نتایج و بحث

- شکل ۳-۱ طیف FT-IR دیالدهید ..... ۵۸
- شکل ۳-۲ طیف FT-IR دیاکسیم ..... ۶۰
- شکل ۳-۳ طیف FT-IR دیآمین ..... ۶۲
- شکل ۳-۴ طیف  $^1\text{H NMR}$  نمک دیآمین ..... ۶۳
- شکل ۳-۴-الف نمایش انواع پروتونهای آروماتیکی و آلیفاتیکی موجود در ساختمان دیآمین ..... ۶۴
- شکل ۳-۴-ب طیف  $^1\text{H NMR}$  گستردهی ناحیهی آروماتیکی نمک دیآمین ..... ۶۵
- شکل ۳-۴-ج طیف  $^1\text{H NMR}$  گستردهی ناحیهی آلیفاتیکی نمک دیآمین ..... ۶۶
- شکل ۳-۵ طیف FT-IR لیگاند  $L^1$  ..... ۶۸
- شکل ۳-۶ طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند  $L^1$  ..... ۶۹
- شکل ۳-۶-الف نمایش انواع پروتونهای آروماتیکی و آلیفاتیکی موجود در ساختمان لیگاند  $L^1$  ..... ۷۰
- شکل ۳-۶-ب طیف  $^1\text{H NMR}$  گستردهی ناحیهی آروماتیکی لیگاند  $L^1$  ..... ۷۱
- شکل ۳-۶-ج طیف  $^1\text{H NMR}$  گستردهی ناحیهی آلیفاتیکی لیگاند  $L^1$  ..... ۷۲
- شکل ۳-۷ طیف FT-IR لیگاند  $L^2$  ..... ۷۳

- شکل ۳-۸ طیف  $^1\text{H NMR}$  نمک لیگاند  $\text{L}^2$  ..... ۷۵
- شکل ۳-۸- الف نمایش انواع پروتونهای آروماتیکی و آلیفاتیکی موجود در ساختمان لیگاند  $\text{L}^2$  ..... ۷۶
- شکل ۳-۸- ب طیف  $^1\text{H NMR}$  گستردهی ناحیهی آروماتیکی نمک لیگاند  $\text{L}^2$  ..... ۷۷
- شکل ۳-۸- ج طیف  $^1\text{H NMR}$  گستردهی ناحیهی آلیفاتیکی نمک لیگاند  $\text{L}^2$  ..... ۷۸
- شکل ۳-۹ طیف  $^{13}\text{C NMR}$  لیگاند  $\text{L}^2$  ..... ۷۹
- شکل ۳-۹- الف نمایش انواع کربنهای آروماتیکی و آلیفاتیکی موجود در ساختمان لیگاند  $\text{L}^2$  ..... ۸۰
- شکل ۳-۹- ب طیف  $^{13}\text{C NMR}$  گستردهی ناحیهی آروماتیکی لیگاند  $\text{L}^2$  ..... ۸۱
- شکل ۳-۹- ج طیف  $^{13}\text{C NMR}$  گستردهی ناحیهی آروماتیکی لیگاند  $\text{L}^2$  ..... ۸۲
- شکل ۳-۹- د طیف  $^{13}\text{C NMR}$  گستردهی ناحیهی آلیفاتیکی (کربن اتری) لیگاند  $\text{L}^2$  ..... ۸۳
- شکل ۳-۹- ن طیف  $^{13}\text{C NMR}$  گستردهی ناحیهی آلیفاتیکی (کربنهای آمینی) لیگاند  $\text{L}^2$  ..... ۸۳
- شکل ۳-۱۰ طیف FT-IR کمپلکس  $\text{CuL}^1$  ..... ۸۵
- شکل ۳-۱۱ طیف FT-IR کمپلکس  $\text{NiL}^1$  ..... ۸۶
- شکل ۳-۱۲ طیف FT-IR کمپلکس  $\text{CoL}^1$  ..... ۸۸
- شکل ۳-۱۳ طیف FT-IR کمپلکس  $\text{ZnL}^2$  ..... ۹۰
- شکل ۳-۱۴ طیف FT-IR کمپلکس  $\text{CuL}^2$  ..... ۹۲
- شکل ۳-۱۵ طیف FT-IR کمپلکس  $\text{NiL}^2$  ..... ۹۴
- شکل ۳-۱۶ طیف FT-IR کمپلکس  $\text{CoL}^2$  ..... ۹۵
- شکل ۳-۱۷ ولتاموگرام چرخهای محلول زمینه (لیتیم پرکلرات،  $0.1\text{ M}$ ) در حلال DMF با سرعت روبش  $1.0\text{ mV/s}$  ..... ۹۷
- شکل ۳-۱۸ ولتاموگرام چرخهای فروسن در حلال DMF با سرعت روبش  $1.0\text{ mV/s}$  ..... ۹۷
- شکل ۳-۱۹ ولتاموگرام چرخهای لیگاند  $\text{L}^1$  در حلال DMF با سرعت روبش  $1.0\text{ mV/s}$  ..... ۹۸
- شکل ۳-۲۰ ولتاموگرام چرخهای لیگاند  $\text{L}^2$  در حلال DMF با سرعت روبش  $1.0\text{ mV/s}$  ..... ۹۸
- شکل ۳-۲۱ ولتاموگرام چرخهای کلی برای کمپلکس  $\text{CuL}^1$  در حلال DMF با سرعت روبش  $1.0\text{ mV/s}$  ..... ۹۹
- شکل ۳-۲۲ ولتاموگرام چرخهای کمپلکس  $\text{CuL}^1$  در حلال DMF با سرعتهای روبش  $1.0$ ،  $200$  و  $1000\text{ mV/s}$  ..... ۱۰۰
- شکل ۳-۲۳ بررسی وابستگی جریانهای آندی و کاتدی در ولتاموگرام چرخهای کمپلکسهای مس در حلال DMF با سرعت روبش  $1.0\text{ mV/s}$  ..... ۱۰۰

شکل ۳-۲۴ ولتاموگرام چرخهای کلی برای کمپلکس $NiL^1$ در حلال DMF با سرعت روبش $mV/s$	۱:۰۰
۱۰۱	.....
شکل ۳-۲۵ ولتاموگرام چرخهای کمپلکس $NiL^1$ در حلال DMF با سرعتهای روبش ۱۰۰، ۲۰۰ و $mV/s$	۳:۰۰
۱۰۲	.....
شکل ۳-۲۶ ولتاموگرام چرخهای کلی برای کمپلکس $CoL^1$ در حلال DMF با سرعت روبش $mV/s$	۱:۰۰
۱۰۳	.....
شکل ۳-۲۷ ولتاموگرام چرخهای کمپلکس $CoL^1$ در حلال DMF با سرعتهای روبش ۱۰۰، ۲۰۰ و $mV/s$	۳:۰۰
۱۰۳	.....
شکل ۳-۲۸ بررسی وابستگی جریانهای آندی و کاتدی در ولتاموگرام چرخهای کمپلکسهای کبالت در حلال DMF با سرعت روبش $1.0 mV/s$	۱:۰۰
۱۰۴	.....
شکل ۳-۲۹ ولتاموگرام چرخهای کلی برای کمپلکس $ZnL^2$ در حلال DMF با سرعت روبش $mV/s$	۱:۰۰
۱۰۵	.....
شکل ۳-۳۰ ولتاموگرام چرخهای کمپلکس $ZnL^2$ در حلال DMF با سرعتهای روبش ۱۰۰، ۲۰۰ و $mV/s$	۳:۰۰
۱۰۵	.....
شکل ۳-۳۱ بررسی وابستگی جریانهای آندی و کاتدی در ولتاموگرام چرخهای کمپلکس $ZnL^2$ در حلال DMF با سرعت روبش $1.0 mV/s$	۱:۰۰
۱۰۶	.....
شکل ۳-۳۲ ولتاموگرام چرخهای کلی برای کمپلکس $CuL^2$ در حلال DMF با سرعت روبش $mV/s$	۱:۰۰
۱۰۷	.....
شکل ۳-۳۳ ولتاموگرام چرخهای کمپلکس $CuL^2$ در حلال DMF با سرعتهای روبش ۱۰۰، ۲۰۰ و $mV/s$	۳:۰۰
۱۰۷	.....
شکل ۳-۳۴ ولتاموگرام چرخهای کلی برای کمپلکس $NiL^2$ در حلال DMF با سرعت روبش $mV/s$	۱:۰۰
۱۰۸	.....
شکل ۳-۳۵ ولتاموگرام چرخهای کمپلکس $NiL^2$ در حلال DMF با سرعتهای روبش ۱۰۰، ۲۰۰ و $mV/s$	۳:۰۰
۱۰۹	.....
شکل ۳-۳۶ بررسی وابستگی جریانهای آندی و کاتدی در ولتاموگرام چرخهای کمپلکس $NiL^2$ در حلال DMF با سرعت روبش $1.0 mV/s$	۱:۰۰
۱۰۹	.....

شکل ۳-۳۷ ولتاموگرام چرخهای کلی برای کمپلکس $\text{CoL}^2$ در حلال DMF با سرعت روبش $\text{mV/s}$ ۱۰۰۰	۱۱۰
شکل ۳-۳۸ ولتاموگرام چرخهای کمپلکس $\text{CoL}^2$ در حلال DMF با سرعتهای روبش ۱۰۰، ۲۰۰ و $\text{mV/s}$ ۳۰۰	۱۱۱
شکل ۳-۳۹ طیف جذب الکترونی در ناحیهی UV برای لیگاندها در حلال DMF	۱۱۲
شکل ۳-۴۰ طیف جذب الکترونی در ناحیهی UV-Vis برای کمپلکس $\text{CuL}^1$ در حلال DMF	۱۱۴
شکل ۳-۴۱ طیف جذب الکترونی در ناحیهی UV-Vis برای کمپلکس $\text{NiL}^1$ در حلال DMF	۱۱۴
شکل ۳-۴۲ طیف جذب الکترونی در ناحیهی UV-Vis برای کمپلکس $\text{CoL}^1$ در حلال DMF	۱۱۴
شکل ۳-۴۳ طیف جذب الکترونی در ناحیهی UV-Vis برای کمپلکس $\text{ZnL}^2$ در حلال DMF	۱۱۵
شکل ۳-۴۴ طیف جذب الکترونی در ناحیهی UV-Vis برای کمپلکس $\text{CuL}^2$ در حلال DMF	۱۱۵
شکل ۳-۴۵ طیف جذب الکترونی در ناحیهی UV-Vis برای کمپلکس $\text{NiL}^2$ در حلال DMF	۱۱۵
شکل ۳-۴۶ طیف جذب الکترونی در ناحیهی UV برای کمپلکس $\text{CoL}^2$ در حلال DMF	۱۱۶
شکل ۳-۴۷ طیف جذب الکترونی در ناحیهی Vis برای کمپلکس $\text{CoL}^2$ در حلال DMF	۱۱۶
شکل ۳-۴۸ نمایش ORTEP بلور $\text{Ni}_4\text{L}_2^2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	۱۱۸
شکل ۳-۴۹ نمایش مرکز تقارن بلور $\text{Ni}_4\text{L}_2^2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	۱۱۹
شکل ۳-۵۰ نمایش سلول واحد و کئوردیناسیونهای مراکز فلزی $\text{Ni}(1)$ و $\text{Ni}(2)$	۱۱۹
شکل ۳-۵۱ اندازهی زوایا ( $^\circ$ ) و طول پیوندهای کئوردیناسیونی ( $\text{Å}$ ) برای مرکز $\text{Ni}(1)$ در بلور $\text{Ni}_4\text{L}_2^2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	۱۲۰
شکل ۳-۵۲ اندازهی زوایا ( $^\circ$ ) و طول پیوندهای کئوردیناسیونی ( $\text{Å}$ ) برای مرکز $\text{Ni}(2)$ در بلور $\text{Ni}_4\text{L}_2^2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	۱۲۱
شکل ۳-۵۳ پلهای استات بین مراکز فلزی $\text{Ni}(1)$ و $\text{Ni}(2)$	۱۲۳
شکل ۳-۵۴ پلهای فنولات بین مراکز فلزی $\text{Ni}(1)$ و $\text{Ni}(2)$	۱۲۴
شکل ۳-۵۵ نمایش برهمکنش $\text{CH}\dots\pi$ در بلور $\text{Ni}_4\text{L}_2^2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	۱۲۵
شکل ۳-۵۶ نمایش رشد بلور در نتیجهی برهمکنش $\text{CH}\dots\pi$ و پیوند هیدروژنی	۱۲۶
شکل ۳-۵۷ نمایش برهمکنش $\text{CH}\dots\pi$ دو طرفه در بلور $\text{Ni}_4\text{L}_2^2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	۱۲۶
شکل ۳-۵۸ نمایش رشد بلور در نتیجهی برهمکنش $\text{CH}\dots\pi$ دو طرفه	۱۲۷
شکل ۳-۵۹ پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در بلور $\text{Ni}_4\text{L}_2^2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	۱۲۷

شکل ۳-۶۰ نمایی از رشد دو بعدی بلور..... ۱۲۸

شکل ۳-۶۱ نمایشی از نحوه‌ی قرارگیری متانولها بین دو زنجیر..... ۱۲۹

### فهرست شماها

## فصل اول

### مقدمه و بررسی منابع

شمای ۱-۱ سنتز شیف باز..... ۱۵

شمای ۲-۱ ساختارهای پیشنهادی برای کمپلکسهای تک هستهای  $Ni^{II}$  و کمپلکسهای مختلط  $Cu^{II}-Ni^{II}$

$Cu^{II}$  از لیگاند دیاکسیمی..... ۲۱

شمای ۳-۱ شیف باز ۴ دندانهای  $N_2O_2$  و ساختار کمپلکسهای فلزی حاصل..... ۳۲

شمای ۴-۱ مسیر سنتز کمپلکسهای بیس  $Zn^{II}$  - سالفن..... ۳۹

شمای ۵-۱ تعادل مونومر و دایمر کمپلکس بیس  $Zn^{II}$  - سالفن..... ۴۰

## فصل سوم

### نتایج و بحث

شمای ۱-۳ سنتز دیآلدهید..... ۵۸

شمای ۲-۳ سنتز دیاکسیم..... ۵۹

شمای ۳-۳ سنتز دیآمین..... ۶۱

شمای ۴-۳ سنتز لیگاندها..... ۶۷

۱-۱-۱ شیمی کئوردیناسیون<sup>۱</sup>

در گذشته، شیمی به عنوان یک علم پایه به گرایشهای متفاوتی چون: شیمی معدنی، شیمی آلی، شیمی تجزیه، شیمی فیزیک و بیوشیمی تقسیم بندی شده بود؛ اما امروزه به دلیل پیشرفتهای حاصل در تحقیقات علمی، شیمی بسیار گسترده و تقسیم بندی موجود ریزتر شده است. به نحوی که پایبند بودن به تقسیم بندی قدیمی بسیار مشکل است.

شیمی ترکیبات کئوردیناسیونی<sup>۲</sup> یا کمپلکسهای فلزی<sup>۳</sup> شیمی کئوردیناسیون نامیده میشود. یک ترکیب کئوردیناسیونی شامل یون فلز مرکزی است که توسط یک سری لیگاند<sup>۴</sup> احاطه شده است. این لیگاندها میتوانند یونها (هالیدها و...) و یا مولکولهای معدنی ساده (آب، آمونیاک و...) باشند، اما مولکول های آلی بزرگ نیز میتوانند به عنوان لیگاند عمل نمایند. لیگاندها برای کامل کردن لایهی ظرفیت خود نیازی به فلز ندارند، اما به هر حال برهمکنش از طریق پیوندهای داتیو یا کووالانسی با یون فلزی منجر به یک ترکیب کئوردیناسیونی میشود. از آنجایی که اغلب، یون فلز مرکزی از عناصر بلوک d (فلزات واسطه) و یا بلوک f (لانتانیدها و اکتینیدها) میباشد؛ لذا برای بسیاری از شیمیدانان، شیمی کئوردیناسیون مترادف شیمی فلزات واسطه، لانتانیدها و اکتینیدها است<sup>۵</sup> [۲ و ۱].

شیمی کئوردیناسیون از سال ۱۸۹۳ شناخته شده میباشد. پایهی این علم توسط آلفرد ورنر<sup>۶</sup> (۱۸۶۶-۱۸۹۳)

(۱۹۱۹) بنیانگذاری شد. به احترام او ترکیبات کئوردیناسیونی ساده، کمپلکسهای ورنری نامیده میشوند [۳ و ۴].

<sup>۱</sup> coordination chemistry

<sup>۲</sup> coordination compounds

<sup>۳</sup> metal complexes

<sup>۴</sup> ligand

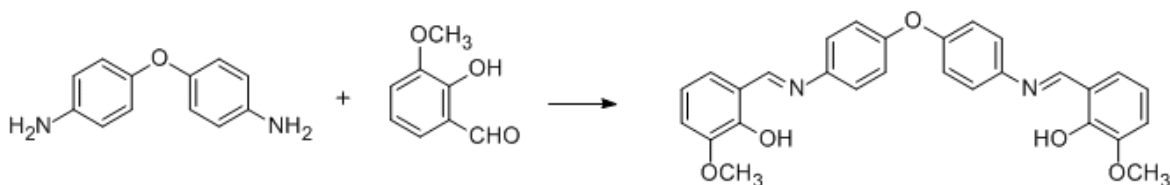
<sup>۵</sup> عناصر بلوکهای P و S نیز میتوانند ترکیبات کئوردیناسیونی تشکیل دهند.

<sup>۶</sup> Alfred Werner

<sup>۶</sup> جایزه نوبل شیمی را در سال ۱۹۱۳ به خاطر کارهایش در زمینه کمپلکسهای فلزی به دست آورد.

## ۱ + ۴ شیف باز<sup>۱</sup>

شیف باز که بعد از هوگو شیف<sup>۲</sup> به این نام خوانده شد، ترکیبی با گروه عاملی کربن-نیترोजن با پیوند دوگانه است؛ که اتم نیترोजن به گروه آریل یا آلکیل و نه هیدروژن متصل می‌باشد. شیف بازها به طور عمومی دارای فرمول مولکولی  $R^1R^2C=NR^3$  می‌باشند؛ که در آن R یک زنجیر کربنی آلی است. با این تعریف، شیف باز با آزومتین<sup>۳</sup> مترادف است (در آزومتین کربن به اتم هیدروژن متصل می‌شود). برخی این واژه را به آلدیمین<sup>۴</sup> با فرمول عمومی  $RCH=NR$  منحصر به فرد می‌کنند. زنجیر متصل به اتم نیترोजن، شیف باز را یک ایمین پایدار می‌کند. واکنش هسته دوستی بین یک ترکیب کربونیلی و آمینی با خروج مولکول آب منجر به تشکیل مولکول شیف باز می‌شود. شمای ۱-۱ سنتز یک شیف باز را نشان می‌دهد [۵].



۱-۱ شمای سنتز شیف باز

شیف بازها ویژگیهای منحصر به فردی دارند که از جملهی آنها میتوان به موارد زیر اشاره کرد:

- (۱) از نظر ساختاری شبیه مواد بیولوژیکی طبیعی هستند. (۲) تقریباً روشهای تهیهی آسانی دارند. (۳) از نظر ساختاری انعطافپذیرند. (۴) بسیاری از نظر شیمیایی ناپایدارند و تمایل به درگیر شدن در انواع تعادلات از قبیل توتومریزاسیون، هیدرولیز و تشکیل گونههای یونی را دارند. (۵) به واسطه تغییراتی که pH محلول به هنگام تشکیل شیف باز و یا تشکیل کمپلکس، دچار آن میشود؛ میتوان از این خصیلت در شیمی تجزیه استفاده کرد [6].

<sup>1</sup> Schiff base

<sup>2</sup> Hugo Schiff

<sup>3</sup> azomethine

<sup>4</sup> aldimine

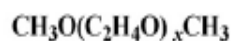
## ۲-۱ دهنده‌های نیتروژن - اکسیژن

شاید مهمترین بخش در زمینه‌ی پیشرفت کمپلکس‌های فلزی که خصوصیات و واکنشگری تازه از خود نشان می‌دهند، مربوط به سنتز یک لیگاند جدید است. چرا که خصوصیات مثل الکترون دهنده‌گی و پذیرندگی لیگاند، گروه‌های عاملی ساختاری و موقعیت لیگاند در کره‌ی کئوردیناسیون عواملی هستند که در کنار هم در واکنشگری کمپلکسها، مطالعه میشوند [۷].

### ۱-۲-۱ لیگاندهای اکسیژن دهنده

شکل ۱-۱ به عنوان نمونه، چندین لیگاند اکسیژن دهنده را نشان می‌دهد. لیگاندهای اتیلنگلیکول - دیمتیلاتر ( Glymes ) و پلیاتیلنگلیکول جزو لیگاندهای دو دندانه و اترهای تاجی<sup>۱</sup> جزو لیگاندهای چند دندانه‌ی اکسیژن‌دار محسوب میشوند [۸ و ۹].

### Glymes and Polyethylene glycol ligands

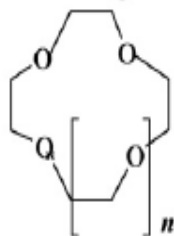


dme:  $x = 1$   
diglyme:  $x = 2$   
triglyme:  $x = 3$   
tetraglyme:  $x = 4$

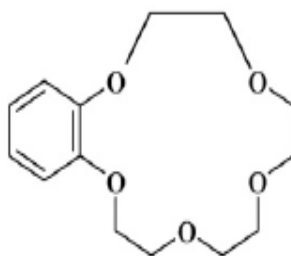


deg:  $x = 2$   
treg:  $x = 3$   
teg:  $x = 4$   
peg:  $x = 5$

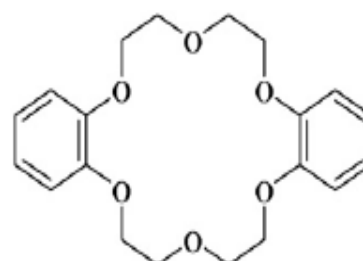
### Crown ether ligands



12-crown-4 ( $n = 0$ )  
15-crown-5 ( $n = 1$ )  
18-crown-6 ( $n = 2$ )



Benzo-15-crown-5



Dibenzo-18-crown-6

شکل ۱-۱ لیگاندهای اکسیژن دهنده

<sup>1</sup> crown ether

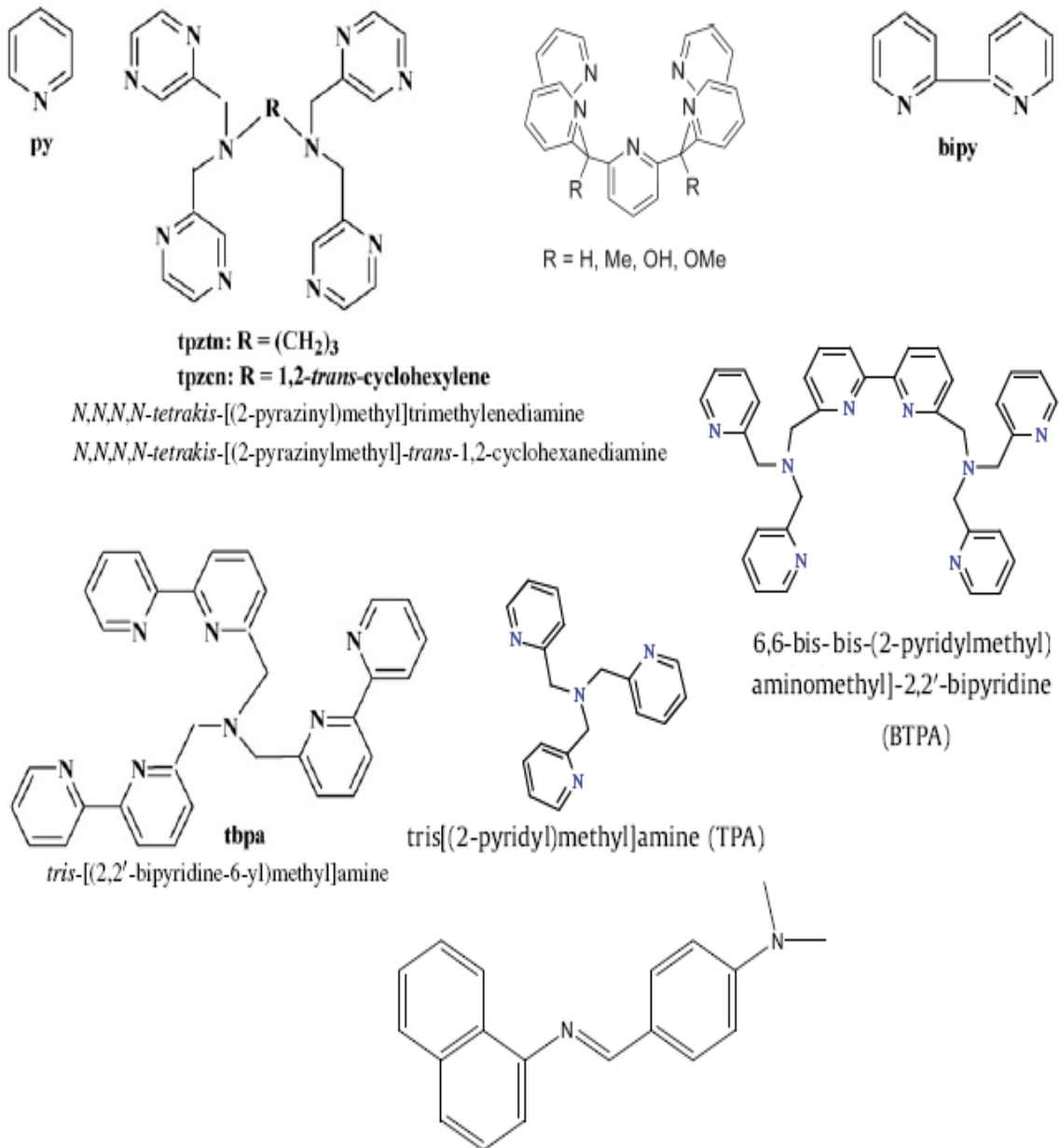


## ۲-۲-۱ لیگاندهای نیتروژن دهنده

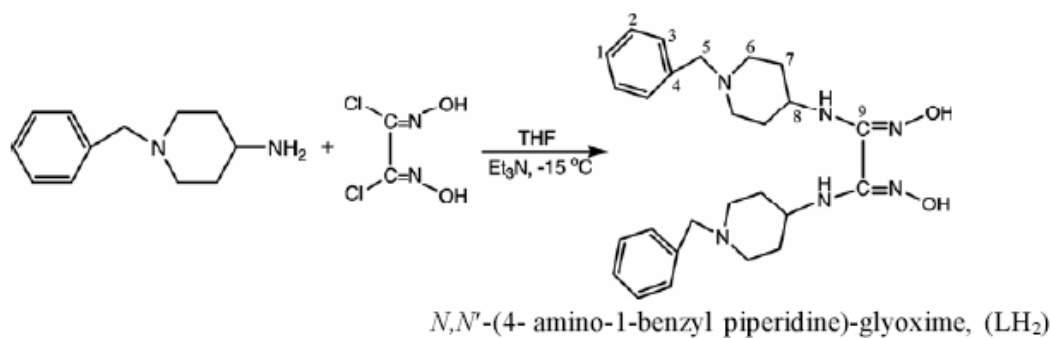
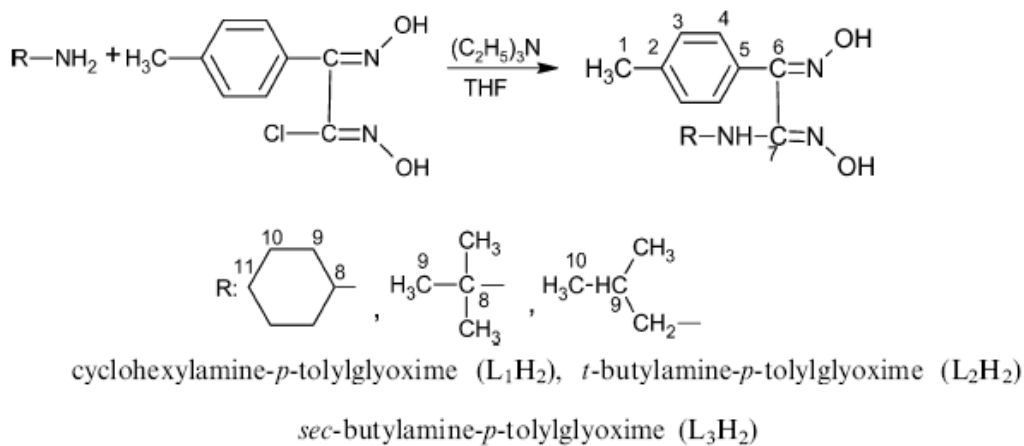
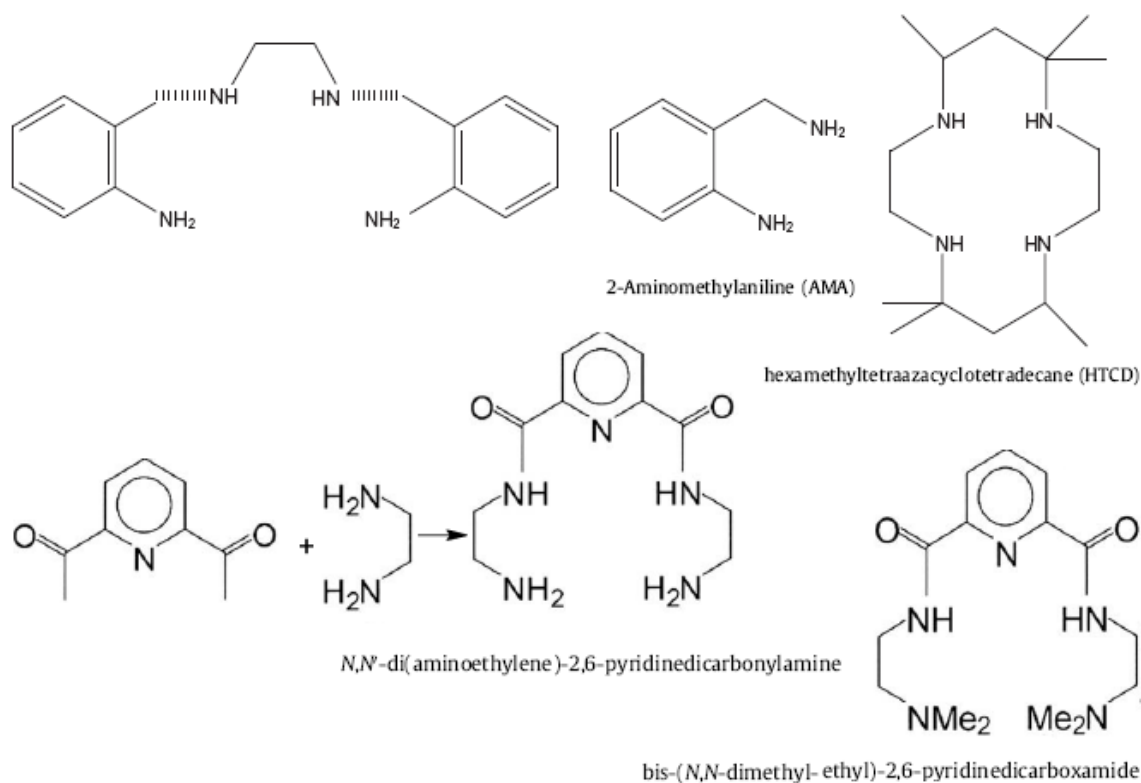
پیریدین (py) و بیپیریدین (bipy) متداولترین لیگاندهای نیتروژن دهنده محسوب میشوند. به

عنوان نمونه، لیگاندهای نیتروژن دهنده دیگری نیز در شکل ۲-۱ آورده، و به مسیر سنتزی برخی از آنها

اشاره شده است [۶ و ۸، ۱۰-۱۵].



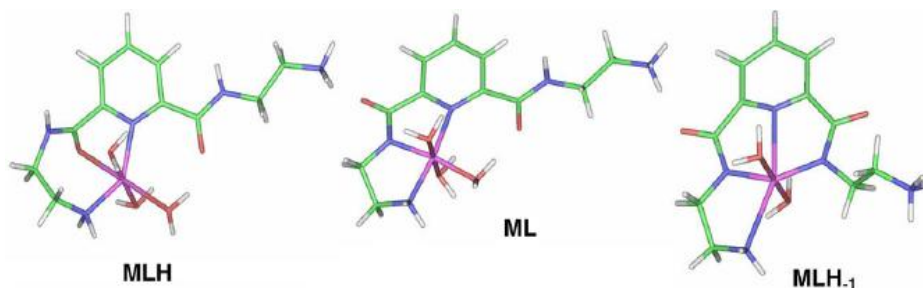
شکل ۲-۱ لیگاندهای نیتروژن دهنده



ادامهی شکل ۱-۲ لیگندهای نیتروژن دهنده

شواهد حاکی از این است که کمبود موضعی فلز مس با ایجاد بیماری التهاب‌آور روماتیسم در ارتباط است. در واقع پاسخ طبیعی به فرآیند التهاب، بالا بردن مقدار مس موجود در پلاسما خون است. مس به سه شکل مختلف موجود است: (۱) اتصال برگشتناپذیر به متالوپروتئین‌هایی مثل سرولوپلاسمین<sup>۱</sup>، (۲) اتصال برگشتپذیر به پروتئین‌هایی مثل سرم آلبومین<sup>۲</sup> و (۳) در مقدار کم به فرم کمپلکس. مورد سوم کمترین جزء را در پلاسما تشکیل می‌دهد؛ بنابراین هدف شیمی کئوردیناسیون بالا بردن میزان این جزء است؛ که این هدف به صورت تزریق خارجی و یا با تحرک درونی مس ممکن می‌شود؛ و هر دوی این روشها نیاز به لیگاندهایی دارند که به فلز مس کئوردینه شوند [۱۳].

چنین لیگاندی باید چربی دوست و برای فلز مس گزینش پذیر باشد. نمونه‌های از این لیگاندها می‌تواند  $N',N$ -دی (آمینواتیلن)-۶و۲- پیریدین دیکربونیل آمین و بیس- (N,N- دیمتیلاتیل)- ۶و۲- پیریدین دیکربوکسامید (شکل ۱-۲) باشد. سه گونه‌ی اصلی  $MLH_1$ ،  $ML$  و  $MLH$  (M=Cu) در محلول تشکیل می‌شوند. عمده‌ترین گونه‌ی موجود در pH فیزیولوژیکی گونه‌ی  $MLH_1$  است. کئوردیناسیون کمپلکس مس (II) دارای یک آمین انتهایی، هر دو نیتروژن‌های آمیدی و گروه پیریدیل مرکزی میباشد (شکل ۱-۳). هر چند کئوردیناسیون یکی از اتم‌های اکسیژن کربونیل به جای یکی از نیتروژن‌های آمیدی نیز غیر محتمل نیست [۱۳].



شکل ۱-۳ ساختار کمپلکس  $Cu^{II}$

<sup>1</sup> ceruloplasmin  
<sup>2</sup> Serum albumin

در بین لیگاندهای نیتروژن دهنده، دیاکسیمها (شکل ۲-۱) به واسطه حضور گروههای هیدروکسیل اسیدی و آزومتینی بازی ضعیف، لیگاندهای اسیدی-بازی<sup>۱</sup> هستند که با فلزاتی همچون مس (II)، نیکل (II) و کبالت (II) کمپلکسهای مسطح مربعی تشکیل میدهند. پایداری استثنایی و خصوصیات الکترونیکی ویژه این کمپلکسها را میتوان به ساختار مسطحی که توسط پیوندهای هیدروژنی محکم می شود، نسبت داد. بنابراین از این پایداری بالا میتوان برای اهداف مختلفی استفاده کرد. [۱۴ و ۱۵].

به طور مثال زمانیکه از لیگاندهای مختلط با پایهی هتروسیکلی نظیر ۱و۱۰- فنانترولین، ۲و۲- بی پیریدین، ۴و۴- بیپیریدین و  $BPh_2^+$  استفاده میشود فعالیتهای بیولوژیکی کمپلکسهای  $Ph_2B-Ni^{II}$ ،  $Ni^{II}$  و  $BPh_2$  و  $Cu^{II}-Ni^{II}-Cu^{II}$  میتواند افزایش یابد، به طوری که کمپلکسهای سه هستهای  $Cu^{II}-Ni^{II}-Cu^{II}$  با داشتن لیگاند دهندهی نیتروژن - اکسیژن خاصیت ضد تومور نشان داده و قابلیت اتصال به DNA پیدا می کنند. طول پیوند هیدروژنی بین دو گروه اکسیم که با فاصلهی O-O نشان داده میشود، به اندازه و محیط شیمیایی اطراف یون فلزی بستگی دارد. کمپلکس تک هستهای  $Ni^{II}$  به شکل مسطح مربعی بوده و شناسایی پیوند هیدروژنی (O-H...O) در این کمپلکس کئوردیناسیون  $MN_4$  را تایید میکند. وجود (O-H...O) در کمپلکس ۲ (شمای ۲-۱) نشان میدهد که گروههای کلاهی  $BPh_2^+$  (حاصل شده از آنیون  $BPh_4$ ) به مرکز اصلی اکسیم متصلاند. در کمپلکسهای سه هستهای  $Ni^{II}$ ،  $Cu^{II}-Ni^{II}-Cu^{II}$  به وسیلهی کئوردیناسیون گروه های آمینو به مرکز اصلی اکسیم متصل است؛ در حالی که یونهای  $Cu^{II}$  به دهندهای اکسیژن دیانیونی گروههای اکسیم و لیگاندهای ۱و۱۰- فنانترولین، ۲و۲- بیپیریدین و ۴و۴- بیپیریدین کئوردینه شده است. شمای سنتز و ساختارهای پیشنهادی این کمپلکسها در شمای ۲-۱ آورده شده است [۱۵].

<sup>1</sup> amphoteric