



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

سنتر، شناسایی و تعیین ساختار کمپلکس‌های منگنز (III)، آهن (III)، نیکل (II) و مس (II)، با لیگاند بازشیف نامتقارن $H_2Bzacabzanapht$ و اثر کاتالیتیکی Fe^{+3} بر هیدرولیز ایمین

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

منیره ناصحی

استاد راهنما

دکتر مهدی امیر نص

استاد مشاور

سرکار خانم مقدادی

1	چکیده	1
2	فصل اول: اصول مقدماتي	2
3	1-1- پیوند در کمپلکس‌های معدني	3
3	1-1-1- نظريه پیوند والانس	3
3	1-1-2- نظريه میدان بلور	3
4	1-1-3- نظريه میدان لیگاند	4
5	1-1-4- نظريه اوربیتال مولکولي	5
6	1-1-5- مدل هم‌پوشانی زاویه‌اي	6
6	1-2- طیف‌های الکتروني در کمپلکس‌های معدني	6
7	1-2-1- انتقالات الکتروني d-d	7
7	1-2-2- انتقال های الکتروني جابجايي بار	7
8	1-2-3- انتقال های الکتروني درون لیگاند	8
8	1-2-4- انتقال بين والانسي (IT)	8
8	1-3- مقدمه‌اي بر شيمي کوئوردیناسیون فلزات واسطه	8
8	1-3-1- منگنز (III) و شيمي آن	8
9	1-3-2- آهن (II) و (III) شيمي آن	9
9	1-3-3- نیکل (II) و شيمي آن	9
10	1-3-4- مس (II) و شيمي کمپلکس‌های آن	10
10	1-4- شيمي شبه‌هاليد	10
11	1-5- مقدمه‌اي بر بازهای شيف	11
11	1-5-1- تاريخچه بازهای شيف	11
12	1-5-2- لیگاندهای بازشيف و کمپلکس آن‌ها	12
12	1-5-3- نامگذاری ترکیب‌های بازشيف	12
13	1-6- طبقه‌بندی بازهای شيف	13
13	1-6-1- بازهای شيف دودندانه	13
14	1-6-2- بازهای شيف سه‌دندانه	14
15	1-6-3- بازهای شيف چهاردندانه	15
17	1-7- کاربرد لیگاندهای باز شيف	17
18	1-8- لیگاندهای بازشيف با ساختار نامتقارن و کاربرد آن‌ها	18
20	1-9- روش‌های تهیه کمپلکس‌های باز شيف	20
20	1-9-1- سنتز بازشيف به روش تمپلت	20
21	1-10- اهمیت و کاربرد کمپلکس‌های بازشيف	21
22	1-11- هیدرولیز ایمن‌ها	22
23	1-12- کمپکس‌های چند هسته‌اي	23
23	1-13- کاربرد ولتامتری در شيمي کوئوردیناسیون	23
25	1-14- هدف پروژه	25
	هش	
26	فصل دوم: بخش تجربي	26
26	1-2- مقدمه	26

2-2- سنننز لیگانده چهار دندانیه باز شیف نامتقارن

27 (1) ($H_2Bzacabzanapht$)

28 (2) [$Mn^{III}(Bzacabzanapht)N_3$] سنننز کمپلکس:

29 (3) [$Mn^{III}(Bzacabzanapht)NCS$] سنننز کمپلکس:

30 (4) [$Fe^{III}(Naphtabza)Cl$] سنننز کمپلکس:

31 (5) [$Ni(Bzacabzanapht)$] سنننز کمپلکس:

32 (6) [$Cu(Bzacabzanapht)$] سنننز کمپلکس:

33 فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

33 1-3- مقدمه

34 2-3- نتایج آنالیز عنصری

34 3-3- بررسی طیف ارتعاشی لیگاند و کمپلکس های سنننز شده

35 1-3-3- طیف ارتعاشی لیگاند $H_2Bzacabzanapht$ در حالت آزاد و کئوردینه

35 شده

36 2-3-3- طیف ارتعاشی کمپلکس [$Mn^{III}(Bzacabzanapht)N_3$]

37 3-3-3- طیف ارتعاشی کمپلکس [$Mn^{III}(Bzacabzanapht)NCS$]

38 4-3-3- طیف ارتعاشی کمپلکس [$Fe^{III}(Naphtabza)Cl$]

38 5-3-3- طیف ارتعاشی کمپلکس [$Ni(Bzacabzanapht)$]

39 6-3-3- طیف ارتعاشی کمپلکس [$Cu(Bzacabzanapht)$]

40 4-3- بررسی طیف های الکترونی

41 1-4-3- بررسی طیف الکترونی لیگاند $H_2Bzacabzanapht$

41 2-4-3- بررسی طیف الکترونی کمپلکس [$Mn^{III}(Bzacabzanapht)N_3$]

42 3-4-3- بررسی طیف الکترونی کمپلکس [$Mn^{III}(Bzacabzanapht)NCS$]

43 4-3-3- طیف الکترونی کمپلکس [$Fe^{III}(Naphtabza)Cl$]

44 5-3-3- طیف الکترونی کمپلکس [$Ni(Bzacabzanapht)$]

45 6-3-3- طیف الکترونی کمپلکس [$Cu(Bzacabzanapht)$]

47 5-3- بررسی طیف های ^1H-NMR

47 3- 1-5- طیف ^1H-NMR لیگاند ($H_2Bzacabzanapht$)

48 6-3- مطالعه الکتروشیمی کمپلکس های سنننز شده

48 3- 1-6- بررسی رفتار الکتروشیمی کمپلکس [$Mn^{III}(Bzacabzanapht)N_3$]

48 3- 2-6- بررسی رفتار الکتروشیمی کمپلکس

49 [$Mn^{III}(Bzacabzanapht)NCS$]

50 3- 3-6- بررسی رفتار الکتروشیمی کمپلکس [$Fe^{III}(Naphtabza)Cl$]

51 3- 4-7- بررسی رفتار الکتروشیمی کمپلکس [$Ni(Bzacabzanapht)$]

52 3- 5-7- بررسی رفتار الکتروشیمی کمپلکس [$Cu(Bzacabzanapht)$]

54 3- 7-7- بررسی ساختار بلوری ترکیبها

54 3- 1-7- ساختار بلوری لیگاند [$H_2Bzacabzanapht$]

54 3- 2-7- ساختار بلوری کمپلکس [$Mn^{III}(Bzacabzanapht)N_3$]

58 3- 3-7- ساختار بلوری کمپلکس [$Ni(Bzacabzanapht)$]

60 3- 4-7- ساختار بلوری کمپلکس [$Cu(Bzacabzanapht)$]

62نتیجه گیری
63آینده نگری
64-95 فصل چهارم: اطلاعات تکمیلی
96-105 مراجع

چکیده

لیگاندهای باز شیف بالغ بر 150 سال در فهرست لیگاندهای مشهور شیمی حضور داشته‌اند. بازهای شیف به طور کلی از تراکم آمین نوع اول با آلدهید/کتون تشکیل می‌گردد ترکیب حاصل $R_1R_2C=NR_3$ باز شیف نامیده می‌شود. روی هم رفته بازهای شیف لیگاندهای دودندانه، سه‌دندانه، چهاردندانه یا چنددندانه هستند که قابلیت تشکیل کمپلکس‌های بسیار پایدار با فلزهای واسطه را دارند این ترکیبات نقش مهمی در شیمی کوئوردیناسیون مرتبط با واکنش‌های آنزیمی و کاتالیتیکی، مگنتیسم و معماری‌های مولکولی بر عهده دارند. علاقه به طراحی، سنتز و شناسایی لیگاندهای باز شیف با ساختار نامتقارن از این حقیقت ناشی می‌شود که یونهای فلزی مرکزی در سیستم‌های طبیعی نامتقارن هستند. محدوده پاسخ‌های غیر خطی گسترده‌ی لیگاندهای نامتقارن موجب شده که از آنها در زمینه‌ی تکنولوژی اپتئوالکترونیک استفاده شود. سنتز لیگاندهای باز شیف با ساختار نامتقارن نسبت به همانندهای متقارن آنها مشکل‌تر است. علاوه‌براین یکی از مشکلات اصلی و رایج فرایند در مسیر تشکیل کمپلکس‌های فلز با لیگاندهای باز شیف نامتقارن چهاردندانه هیدرولیز می‌باشد که سبب نوآرایی بازهای شیف نامتقارن به متقارن می‌گردد. براین اساس در این تز یک لیگاند جدید $H_2Bzacabzanaphth$ و کمپلکس‌های آن که کاربرد بیوشیمیایی و فتوشیمیایی دارند سنتز، شناسایی و مورد مطالعه قرار گرفت.

1. $[Mn^{III}(Bzacabzanaphth)N_3]_n$
2. $[Mn^{III}(Bzacabzanaphth)NCS]$
3. $[Fe^{III}(naphtabza)Cl]$
4. $[Ni(Bzacabzanaphth)]$
5. $[Cu(Bzacabzanaphth)]$

کمپلکس $[Fe^{III}(Bzacabzanaphth)]$ به کمپلکس متقارن $[Fe^{III}(naphtabza)Cl]$ نوآرایی پیدا کرده است که این پدیده در حضور یون مخالف Cl^- و Fe^{+3} اتفاق می‌افتد. لیگاند $H_2Bzacabzanaphth$ و کمپلکس‌های آن با استفاده از UV-Vis, FT-IR, ^1H-NMR و آنالیز عنصری شناسایی گردید و رفتار الکتروشیمی این کمپلکس‌ها توسط ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی گردید. ساختار لیگاند و کمپلکس‌های (1)، (4)، (3) و (5) توسط پراش پرتوی X تعیین شد.

کلمات کلیدی:

1. لیگاندهای بازهای شیف نامتقارن،
2. کمپلکس‌های فلزات واسطه،
3. هیدرولیز کمپلکس‌های بازشیف،
4. ولتامتری چرخه‌ای،
5. ساختار بلوری

فصل اول

مقدمه و اصول بنیادی

مقدمه بر شیمی کوئوردیناسیون

ترکیب‌های کوئوردیناسیون یا کمپلکس‌ها نقش بسیار مهمی در زندگی بشر دارند که می‌توان کاربرد این ترکیب‌ها را در شیمی تجزیه، سنتز ترکیب‌های آلی، فرایندهای پلیمری و درک فرایندهای زیست‌شناسی ملاحظه نمود. مدت‌ها قبل از اینکه اس.ام.یورگنسن¹ (1837-1914) شیمیدان دانمارکی بررسی‌های گسترده خود را روی سنتز ترکیب‌های "کمپلکس"² شروع کند معلوم شده بود که هالیدهای فلزی و نمک‌های دیگر می‌توانند با مولکول‌های خنثی ترکیب‌های خنثی بدهند [1]. علاوه بر این بسیاری از این ترکیب‌ها را می‌توانستند به آسانی در محلول آبی تهیه کنند. شناسایی ماهیت واقعی کمپلکس‌ها با کار آلفرد ورنر³ (1866-1919) شروع شد. او به خاطر این کار در سال 1913 موفق به دریافت جایزه نوبل شد. علاوه بر اهمیت کاربردی و اقتصادی، این ترکیب‌ها از نقطه نظر بررسی‌های نظری نیز دارای اهمیت زیادی هستند. برای سالیان دراز کمپلکس‌ها فقط مورد توجه شیمیدان‌های نظری و معدنی بودند، اما امروزه کاربرد مهم این ترکیب‌ها به‌خصوص در زمینه درک فرایندهای زیستی مشخص شده است [1]. از مهم‌ترین ترکیب‌های کوئوردیناسیون که در طبیعت یافت می‌شوند می‌توان به کلروفیل، هموگلوبین و ویتامین B₁₂ اشاره کرد، که به ترتیب کمپلکسی از منیزیم، آهن و کبالت هستند، و در فرایندهای فتوسنتز، جذب اکسیژن و برای رشد و عملکرد طبیعی سلول‌های بدن نقش کلیدی ایفا می‌نمایند [2]. مدل‌سازی بیومولکول‌های فلزدار یکی از شاخه‌های فعال شیمی معدنی است که به علت پیچیدگی و اندازه بزرگ بیوپلیمرهای فلزی به دست آوردن اطلاعات دقیق ساختاری از فضای کوئوردیناسیون و خواص فیزیکی مانند پتانسیل ردوکس و خواص طیفی بسیار سخت است. از سوی دیگر تعیین فعالیت شیمیایی فلزها در مواد طبیعی بسیار دشوار است زیرا تغییر هدفدار لیگاندها در فضای کوئوردیناسیون آن‌ها برای بررسی مکانیسم‌های احتمالی کار آسانی نیست و این در حالی است که به نظر می‌رسد گشودن دریچه‌ی دنیای بیومولکول‌ها یکی از اهداف نهائی کلیه رشته‌ها است [2].

¹ Jorgensen

² Complexe

³ Alfred Werner

هاي معدني‌ند در کمپلکس مطالعات ورنر و ساير دانشمندان به اين فکر منتهي شد که ليگاندها گروه‌هايي هستند که مي‌توانند به نحوي به يون‌هاي فلز يا پذيرنده‌هاي ديگر، زوج الکترون داده و از اين طريق پيوند تشکيل دهند [1].

نحوه‌ي تشکيل پيوند در کمپلکس‌ها توسط لينوس پائولينگ¹ بسط داده شده و به صورت نظريه پيوند والانس² (VBT) مربوط به پيوند فلز-ليگاند تکامل يافت. تا اينکه در سال 1950 نظريه مذکور به وسيله نظريه ميدان ليگاند تکميل گرديد. اين نظريه خود از نظريه ميدان بلور نتيجه مي‌شود. در نظريه ميدان بلور اثر متقابل بين يون فلز و ليگاند به صورت یک مسئله الکترواستاتيک بحث مي‌شود. در مقابل مي‌توان اثر متقابل فلز-ليگاند را بر اساس نظريه اوربیتال مولکولي³ (MO) که بر هم-پوشاني اوربیتال‌هاي ليگاند و فلز استوار است توصيف کرد. نظريه اوربیتال مولکولي کامل‌ترين نظريه‌اي است که براي بررسي ساختار الکتروني کمپلکس‌ها به کار مي‌رود. امروزه مدلي به نام مدل هم‌پوشاني زاويه‌اي (AOM)⁴ از آن نتيجه شده است که محاسبات پيچيده در نظريه اوربیتال مولکولي را به شکل ساده و روان در آورده است.

1-1-1- نظريه پيوند والانس

لينوس پاولينگ براي نخستين بار نظريه تشکيل پيوند ظرفيت را درمورد تر کيب‌هاي کوئوردیناسيون به کار برد. در اين نظريه، که به طور معمول به عنوان نظريه پيوند والانس ترکيب‌هاي کوئوردیناسيون نيز ياد مي‌شود، هيبريد شدن و شکل هندسي ترکيب-ها مورد بررسي قرار مي‌گيرد. از دیدگاه اين نظريه تشکيل یک کمپلکس واکنش بين یک باز لوئیس (ليگاند)⁵ و یک اسيد لوئیس (فلز يا يون فلزي) وبه وجود آمدن یک پيوند کوالانسي کوئوردینانسي (داتیو) بين ليگاند و فلز است.

اگر چه نظريه پيوند والانس از لحاظ سهولت کاربرد به مدت 30 سال منحصر به فرد بود، اما توانايي توجیه برخی خواص ترکيب‌ها از جمله رنگ آن‌ها را نداشت [3].

1-1-2- نظريه ميدان بلور (CFT)⁶

اين نظريه اولين بار توسط بته⁷ و وان ولک⁸ ارائه شد. بر اساس اين نظريه بر همکنش بين ليگاندها و يون فلز از نوع الکترواستاتيک است. اوربیتال‌هاي d در خارج از ميدان ليگاند به صورت هم‌تراز قرار دارند اما زماني که ليگاندها در راستاي محورها به فلز نزديک مي‌شوند در اثر نزديکي بار ليگاندها به

¹ L. Pauling

² Valence Bond Theory

³ Molecular orbital

⁴ angular overlap method

⁵ Ligand

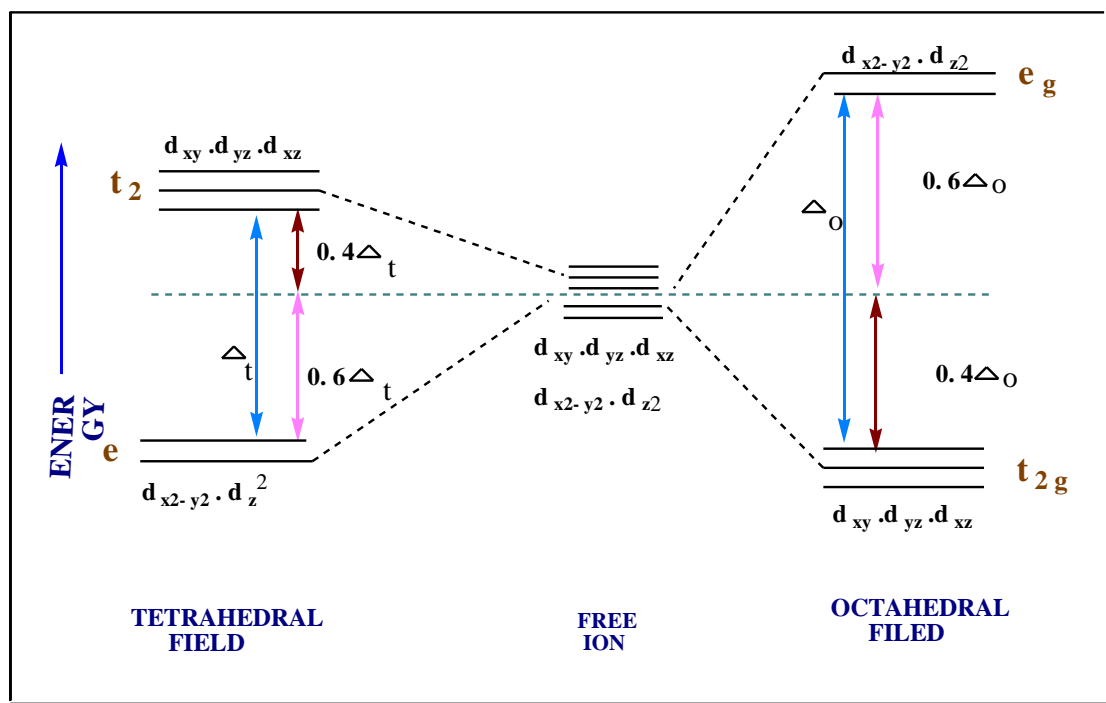
⁶ Crystal Field Theory

⁷ H. Bette

⁸ Van. Vleck

اوربیتال‌های d این اوربیتال‌ها شکافته شده و انرژی برخی افزایش یافته (e_g) و انرژی برخی نیز کاهش می‌یابد. فاصله بین اوربیتال‌های e_g و t_{2g} را با پارامتر $10Dq$ یا Δ نشان می‌دهند. برای اندازه‌گیری $10Dq$ می‌توان از طیف الکترونی تر کیب‌های کمپلکس استفاده کرد [4].

میدان لیگاند شامل انرژی پتانسیل در هر نقطه است و تاثیر آن بر الکترون فلز در آن نقطه توسط مکانیک کوانتومی با استفاده از عملگر انرژی پتانسیل مشخص می‌شود که برای هر میدان (خاص) عملگر انرژی آن متفاوت است. پارامتر Dq شامل D (فاصله) و q (بار) در میدان بلور است و مقدار Dq بر حسب انتگرال‌های شعاعی مشخص می‌شود، $Dq = 1/6(Ze_2 r^4/a^5)$. با کاهش تقارن میدان بر تعداد ترم‌های پتانسیل نیز افزوده می‌شود و ضرائب تغییر می‌کنند. در تقارن D_{2h} ترم C_p و در تقارن چهار گوش (tetragonal) ترم‌های D_t , D_s هم ظاهر می‌شوند [5].



شکل (1-1). شکافتگی پنج اوربیتال d اتم مرکزی در کمپلکس‌ها با ساختارهای متفاوت

نظریه میدان بلور با تعریف پارامتر Dq تغییر سطوح انرژی اوربیتال‌های d را تعیین می‌نماید. البته نتایج تجربی با مقادیر حاصل از این نظریه اغلب متفاوتند. زیرا توابع موج اوربیتال‌های موثر از اتم مرکزی و لیگاندها می‌آمیزند و بسته به میزان آمیختن این توابع، پیوند حاصل مقداری ماهیت کووالانسی دارد. به نظریه میدان بلور که به این شکل اصلاح شده است نظریه میدان لیگاند (LFT^1) می‌گویند که اوربیتال‌های " e_g " در آن نقش اساسی را بر عهده دارند [6].

¹Ligand Field Theory

1-1-3- نظریه میدان لیگاند (L.F.T)

بیان نظریه میدان بلور مبنی بر در نظر گرفتن لیگاندها و اتم مرکزی به صورت بارهای نقطه‌ای به همراه تاثیر متقابل الکتروستاتیکی و پیوند یونی با اتم مرکزی، قابل پذیرش نیست. زیرا توافق مطلوبی بین نتایج تجربی و تئوری وجود ندارد، بنابراین نظریه میدان بلور باید تصحیح شود. در نظریه اصلاح شده‌ی میدان بلور با نام نظریه میدان لیگاند، لیگاندها ضمن نزدیک شدن به اتم مرکزی و ایجاد دافعه الکتروستاتیکی و در نتیجه شکافتگی اوربیتال‌های هم‌تراز d ، با برخی از اوربیتال‌های مناسب آن‌هم‌پوشانی کرده و بین آن‌ها پیوند کووالانسی برقرار می‌شود [7]. میزان شکافتگی اوربیتال‌های d به میزان برهم‌کنش لیگاند و فلز، با در نظر گرفتن پیوند کووالانسی بستگی خواهد داشت [8].

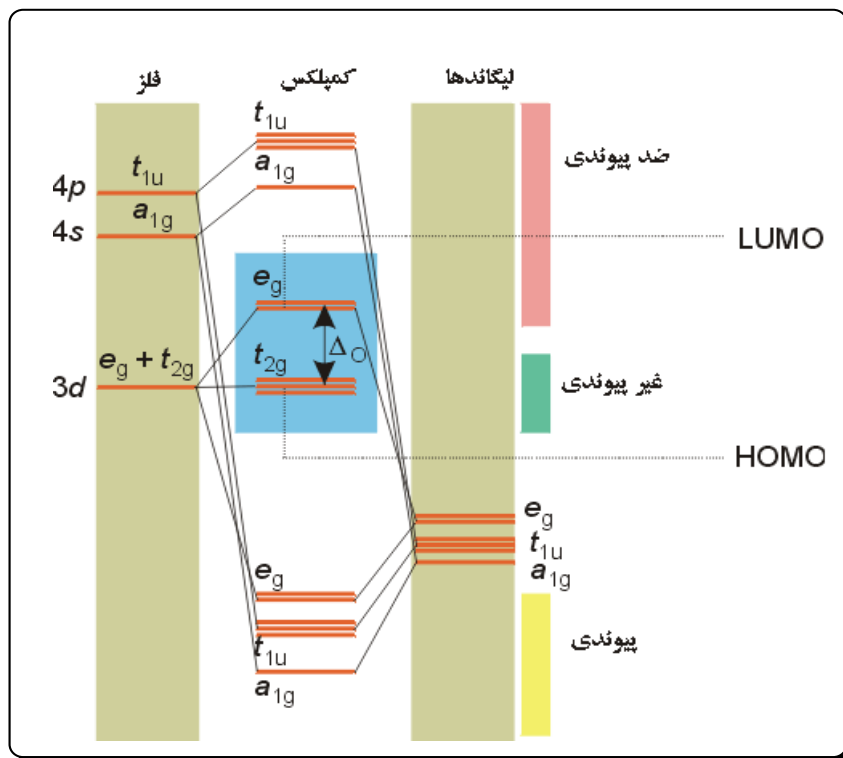
1-1-4- نظریه اوربیتال مولکولی (M.O)

این نظریه نخستین بار توسط هوند¹ (1928) و مولیکن² (1931) به منظور توجیه پیوند بین اتم‌ها و تشکیل ترکیب‌های شیمیایی بر اساس مدل موجی اتم ارائه شد. براساس این نظریه تشکیل پیوند شیمیایی زمانی تحقق پیدا می‌کند که اوربیتال‌های بیرونی روی اتم مرکزی یا اتم‌های مختلف هم‌پوشانی کرده و چگالی الکترونی، بین هسته‌های اتمی متمرکز می‌شود [9]. این نظریه، چگونگی این هم‌پوشانی و تشکیل پیوند بین اتم مرکزی و لیگاند را به طور واضح بیان می‌کند. زیرا بر اساس آن علاوه بر هم‌پوشانی اوربیتال‌های اتم مرکزی با لیگاندها، ماهیت الکتروستاتیکی میدان بلور و تاثیر آن بر اوربیتال‌های اتم مرکزی به ویژه اوربیتال‌هایی که در تشکیل پیوندهای سیگما شرکت ندارند را می‌توان به خوبی تصور کرد [10]. برای تشکیل اوربیتال‌های مولکولی در یک کمپلکس، ابتدا ترکیب‌های خطی منطبق با تقارن از اوربیتال‌های مناسب لیگاندها تشکیل می‌شوند. پس از هم‌پوشانی بین اوربیتال‌های اتمی فلز و SALC³ های هم‌تقارن با آنها که انرژی نزدیک به هم دارند، اوربیتال‌های مولکولی به وجود می‌آیند [11].

¹ Hond

² Moliken

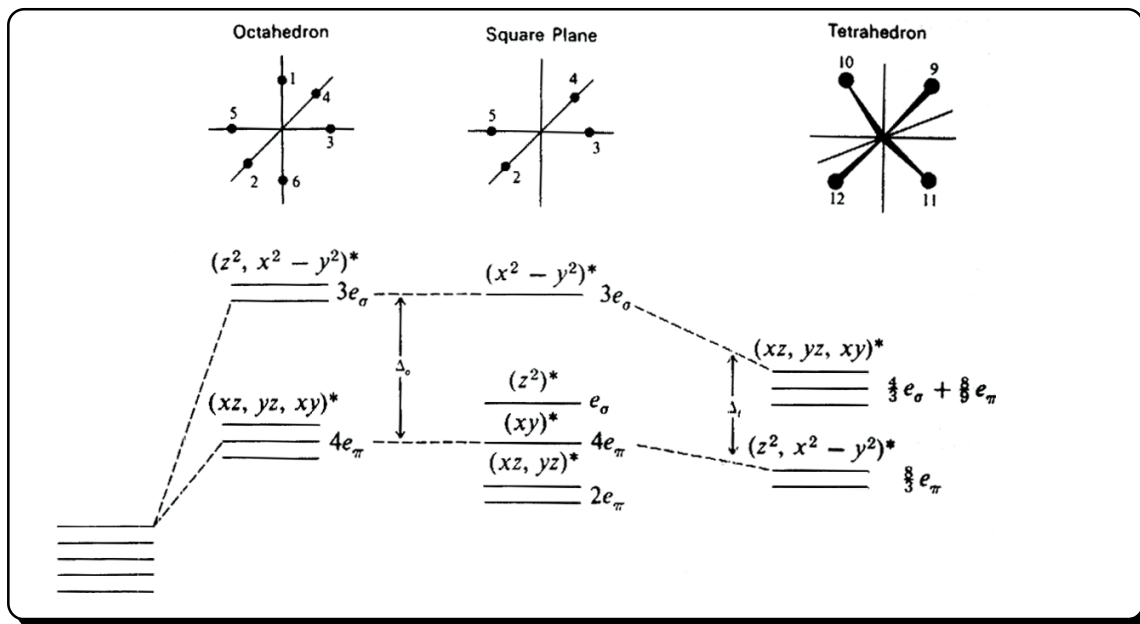
³ Symmetry Adopted Lienear Combination



شمای (2-1). ترازهای انرژی اوربیتالهای مولکولی در کمپلکس هشتوجهی با لیگاند دهنده σ .

1-1-5- مدل همپوشانی زاویه‌ای (AOM)

این مدل در واقع جنبه کمی نظریه اوربیتال مولکولی را مورد بررسی قرار می‌دهد و قادر است تمام ویژگی‌های برهم‌کنش‌های لیگاند-فلز را که برای درک انرژی، ساختار، ویژگی‌های مغناطیسی، رنگ کمپلکس و پیش‌بینی واکنش‌های گرمایی و فتوشیمیایی لازم است، ارائه دهد [12-13]. این مدل برهم‌کنش‌های اوربیتال‌های nd لایه ظرفیت فلز و اوربیتال‌های مربوط به اتم‌های دهنده لیگاند را مورد توجه قرار می‌دهد. همچنین به منظور توجیه شکل‌های هندسی کمپلکس‌های عنصرهای واسطه، موقعیت نسبی لیگاند در سری اسپکتروشیمیایی، و پیش‌بینی واکنش‌های فوتوشیمیایی به کار می‌رود [12 و 14]. کمیت‌های $e_\sigma, e_\pi, e_\delta$ که به ترتیب برای نمایش مقادیر انرژی مربوط به برهم‌کنش‌های σ, π, δ به کار می‌روند در این روش تعریف می‌شوند. نکته مهم در این نظریه نحوه قرارگیری لیگاندها در اطراف فلز مرکزی است. در این روش فاصله لیگاند تا فلز، تقارن کمپلکس، نوع لیگاند (تنها دهنده σ ، دهنده σ و دهنده π ، دهنده σ و گیرنده π)، همگی نقش اساسی در تفسیر ویژگی‌های کمپلکس ایفا می‌کنند شکل (3-1). ضرایب عددی پارامترهای AOM برای تقارن‌های مختلف محاسبه شده و در جدول‌های AOM موجود است [14].



شکل (3-1). شکافتگی اوربیتال‌های d برای چند تقارن متداول براساس مدل هم پوشانی زاویه‌ای [14]

1-2-2-1- طیف‌های الکترونی در کمپلکس‌های معدنی

بخش عمده تلاش دانشمندان در زمینه کارهای تجربی و نظری به بررسی طیف‌های جذبی الکترونی ترکیب‌ها فلزهای واسطه اختصاص دارد. زیرا درک بیشتر و بهتر ماهیت ساختار الکترونی و تشکیل پیوند در این ترکیب‌ها، نقش اساسی دارد [15]. شاید مناسبترین راه مطالعه سطوح انرژی در یک کمپلکس را طیف‌های الکترونی فراهم می‌کنند. ویژگی‌های طیفی در یک ترکیب کوئوردیناسیون به تفاوت حالت پایه و برانگیخته آن مربوط می‌شود. گستره وسیع رنگ‌ها در کمپلکس‌های فلزهای واسطه، اهمیت بررسی طیف‌های الکترونی را نشان می‌دهد [7 و 8].

انواع کلی جهش‌های الکترونی را می‌توان به دسته‌های زیر تقسیم کرد:

1-2-2-1- انتقال‌های الکترونی d-d

این نوع از انتقال‌های الکترونی، بین ترازهای الکترونی حاصل از شکافتگی اوربیتال‌های هم‌تراز d اتم فلز واسطه در میدان بلور صورت می‌گیرد که به انتقال‌های d-d موسوم است و منجر به پیدایش طیف‌های جذبی d-d یا طیف‌های میدان لیگاند شده که در ناحیه زیر قرمز نزدیک تا فرابنفش از تابش‌های الکترومغناطیس ظاهر می‌گردند. نوع انتقال الکترونی و جذب ناشی از آن عامل پیدایش رنگ در ترکیب‌های کمپلکس است. مطابق با نظریه میدان بلور تعداد نوارهای جذبی و انرژی آن‌ها تنها از روی تعداد الکترون‌های d، قدرت و تقارن میدان بلور تعیین می‌شود.

شدت نسبی نوارهای جذبی حاصل از انتقال‌های d-d توسط قواعد انتخاب اسپین و تقارن تعیین می‌شود. بر اساس قاعده انتخاب اسپین، انتقال‌های الکترونی تنها بین ترازهای هم‌اسپین مجاز است. قطعیت این قاعده در اثر جفت شدن اسپین-اوربیت کاهش می‌یابد و در این گونه موارد انتقال‌های اسپین غیر مجاز با شدت

کم در طیف دیده می‌شود. براساس قاعده تقارن، که به قاعده‌ی منع لاپورت نیز موسوم است، انتقال‌های بین اوربیتال‌های d در ترکیب-های دارای مرکز تقارن ($g \leftrightarrow g$) مجاز نیست چون اوربیتال‌های d نسبت به مرکز واریونگی متقارن، g ، هستند. اما انتقال‌های بین d و p ($g \leftrightarrow u$) مجازند چون اوربیتال‌های p نسبت به مرکز واریونگی نامتقارن هستند. به طور کلی در یک مولکول یا یون با مرکز تقارن، تنها انتقال‌های $u \leftrightarrow g$ مجازند. این شرط به قانون لاپورت شناخته شده است. قاعده لاپورت بر مفهوم انتقال دو قطبی الکتریکی استوار است. انتقال الکترونی، منجر به گشتاور دو قطبی الکتریکی موقت می‌شود و میزان مجاز بودن چنین انتقالی متناسب با مربع گشتاور دو قطبی انتقال است. گشتاور دو قطبی انتقال، به عنوان معیاری از عکس‌العمل یک انتقال به میدان الکترومغناطیس در نظر گرفته می‌شود. یک عکس‌العمل بزرگ مطابق با یک انتقال شدید و یک عکس‌العمل صفر مطابق با یک انتقال غیر مجاز است. البته پدیده جفت شدن ارتعاشی قطعیت قاعده فوق را کاهش می‌دهد. در جفت شدن ارتعاشی به دلیل حذف موقت مرکز تقارن مولکول، انتقال‌های الکترونی تحت تاثیر قرار می‌گیرند و بنابراین شدت نوارهای جذبی آنها افزایش می‌یابد. در نتیجه انتقال‌هایی که با توجه به قاعده فوق غیرمجاز محسوب می‌شدند، با ضریب جذب مولی پایین در طیف مشاهده می‌شوند. شدت جذب کمپلکس‌های چهاروجهی یک عنصر در حالت اکسایش معین به دلیل نداشتن مرکز تقارن، اغلب از کمپلکس‌های هشت وجهی آن بیشتر است. علاوه بر آن آمیختگی حاصل در ماهیت اوربیتال p (با تقارن u) با ماهیت اوربیتال d (با تقارن g) نیز در شدت یافتن نوارهای جذبی کمپلکس‌های چهار وجهی موثر است [16].

1-2-2- انتقال‌های الکترونی جابه‌جایی بار

به طور کلی انتقال الکترونی جابه‌جایی بار، به پخش مجدد دانسیته الکترونی مربوط می‌شود. در این حالت، اگر انتقال الکترون از نوع جابه‌جایی بار از لیگاند به فلز باشد، الکترون برانگیخته شده در اوربیتال‌هایی که بیشتر دارای ماهیت فلز است، قرار می‌گیرد. یعنی انتقال از اوربیتال‌های مولکولی روی لیگاندها به اوربیتال‌های مولکولی غیرپیوندی روی اتم مرکزی صورت می‌گیرد که گاهی منجر به کاهش اتم مرکزی می‌شود. انرژی این نوع انتقال‌ها به قدرت کاهندگی لیگاند و اکسندگی فلز مربوطه بستگی دارد. هر چه قدرت کاهندگی لیگاند و اکسندگی فلز بیشتر باشد، انتقال الکترون به سهولت انجام شده و انرژی جابه‌جایی بار کمتر می‌شود. این نوع انتقال در کمپلکس‌هایی از یون‌های کبالت (III)، روتنیم (III) و مس (II) مشاهده شده است. در مقایسه با انتقال‌های میدان لیگاند، انتقال‌های الکترونی جابه‌جایی بار دارای شدت جذب بالاتری هستند. به طور معمول نوارهای جابه‌جایی بار در ناحیه مرئی طیف قرار می‌گیرند و رنگ شدیدی را تولید می‌کنند [17]. پدیده جابه‌جایی بار از فلز به لیگاند، بیشتر در کمپلکس‌هایی که در آنها لیگاند دارای اوربیتال‌های π^* خالی، با انرژی پایین است مانند لیگاندهای آروماتیک، مشاهده می‌شود. لیگاندهایی مانند پیریدین، پی-پیریدین و فنانترولین که دارای اوربیتال خالی π^* هستند، قادرند

با کاتیون‌هایی نظیر مس (II)، آهن (II) و روتنیم (II) کمپلکس‌های رنگی تشکیل دهند. انتقال الکترون از اوربیتال d فلز به اوربیتال π^* خالی لیگاند توسط فوتون‌های نور مرئی یا ماوراء-بنفش امکان پذیر است [18].

1-2-3- انتقال‌های الکترونی درون لیگاند

این نوع انتقال زمانی انجام می‌گیرد که لیگاند خود به تنهایی دارای یک کروموفور باشد و بنابراین بین اوربیتال‌هایی که بیشتر بر روی لیگاند متمرکزند (از یک اوربیتال در لیگاند به اوربیتال دیگر در همان لیگاند) صورت می‌گیرد. از این رو کمتر تحت تاثیر کوئوردینه شدن لیگاند به فلز مرکزی، قرار می‌گیرند. نوارهای جذبی در این نوع انتقال الکترونی به طور تقریبی با همان شدت نوارهای انتقال بار بوده و در مجاورت آن‌ها قرار می‌گیرند [19].

1-2-4- انتقال بین والانسی (IT)

این نوع انتقال الکترونی در کمپلکس‌هایی که شامل دو هسته فلزی با اعداد اکسایش متفاوت هستند، با برانگیختن الکترون از لایه ظرفیت یک اتم فلز به لایه ظرفیت اتم دیگر، صورت می‌گیرد. در این حالت اگر لیگاند پلساز مناسبی بین دو مرکز فلزی وجود داشته باشد، انتقال بین ظرفیتی مورد نظر دارای شدت کافی خواهد بود [20].

1-3-3- مقدمه‌ای بر شیمی کوئوردیناسیون فلزات واسطه

1-3-1- منگنز (III) و شیمی آن

منگنز فلزی است که به گونه گسترده‌ای در بافت‌های بدن گیاهان و جانوران وجود دارد. این فلز از جمله مواد معدنی کمیاب به شمار می‌آید و به مقدار بسیار کم در بدن انسان یافت می‌شود. منگنز یکی از مواد غذایی اساسی است که در پایه ریزی بافت هم‌بند چربی و کلسترول، استخوان، عوامل لختگی خون و پروتئین نقش دارد. این ماده هم‌چنین برای عملکرد طبیعی مغز لازم است. منگنز جزئی از ترکیب منگنز سوپراکسید دیسموتاز (MnSOD) است که به عنوان آنتی‌اکسیدان، بدن را از رادیکال‌های آزاد نگهداری می‌کند [21]. احتمال می‌رود که در واکنش‌های کاتالیز فتوسیستم (II) منگنز در حالت‌های اکسایش II, III, IV قرار دارد. این واکنش‌ها احتمالاً در طی فتوسنتز زمانی که آب به وسیله آنزیم (OES)¹ به اکسیژن کاتالیز می‌شود، انجام می‌پذیرد [22]. Mn^{2+} در آب به صورت کمپلکس‌های هشت وجهی پراسپین است، از این رو کمتر تحت تاثیر لیگاندها قرار می‌گیرد و بسیار پایدار است. اما ترکیب‌های Mn^{3+} بیشتر تمایل به تشکیل کمپلکس‌های هرم با قاعده مربع دارند کمپلکس‌های هشت وجهی Mn^{2+} در محلول بسیار ناپایدار هستند، البته در محیط الکلی آنیون‌های کمپلکس مانند $[MnX_3]^-$ و $[MnX_4]^{2-}$ جدا شده‌اند. تعداد کمپلکس‌های کم‌اسپین Mn^{2+} به نسبت محدود است و بیشتر آن‌ها ناپایدار و

¹ -Oxygen – evolving – complex

کاهنده هستند به طوری که حتی در هوا اکسید می‌شوند] 23].

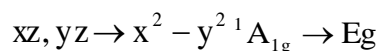
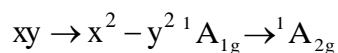
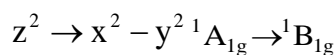
1-3-2- آهن (II)، (III) و شیمی آن

آهن فراوان‌ترین فلز در زمین است. آهن شیمی کوئوردیناسیون غنی دارد و بیشتر کمپلکس‌های آن دارای کاربردهای عملی است. تطبیق پذیری شیمی آهن بیشتر به علت نقش بیولوژیکی آهن است. تحقیقات مستمر در طول دو دهه گذشته اطلاعات بسیار دقیقی درباره محیط کوئوردیناسیون آهن در سیستم‌های متعددی طبیعی مثل (هموگلوبین، فرودکسین و سیتوکروم) فراهم می‌کند. هنوز هم مواردی وجود دارد که در آن‌ها مکان دقیق آهن مشخص نیست. همچنین تعداد پروب‌های طیفی کمی برای شناسایی آهن وجود دارد به طوری که در اکثر کمپلکس‌ها نوارهای انتقال‌های $d-d$ دیده نمی‌شود و محاسبات مغناطیسی اطلاعاتی درباره حالت کم اسپین کمپلکس‌های آهن (II) نمی‌دهد. بنابراین از تکنیک موزبار برای مطالعه کمپلکس‌های آهن استفاده می‌شود. در ترکیب‌های آهن محدود اکسایش یون آهن از II تا IV می‌باشد حالت‌های اکسایش I و V بسیار نادر هستند. حالت‌های معمول اکسایش در کمپلکس‌های آهن $2+$ و $3+$ است. که پایداری نسبی دو حالت اکسایشی در محلول اسید آبی توسط پتانسیل الکتروود استاندارد $0/77$ ولت برای جفت Fe^{+3}/Fe^{+2} تعریف شده است [24].

1-3-3- نیکل (II) و شیمی آن

بسیاری از ترکیب‌های نیکل به صورت جامد هستند و حالت اکسایش نیکل به طور تقریبی در همه کمپلکس‌ها $2+$ است. ساختار الکترونیکی و استروشیمی نیکل (II) در سال 1968 بررسی شد [24]. اکثر کمپلکس‌های نیکل (II) اعداد کوئوردیناسیون 6 و 5 و 4 دارند و کمپلکس‌های با اعداد کوئوردیناسیون 3، 7 و 8 بسیار نادر است. کلیه شکل‌های عمده ساختاری یعنی هشت‌وجهی، دوهرمی با قاعده-مثلث، هرم با قاعده مربع، چهاروجهی و مربع مسطحی را در بر می‌گیرد. اغلب بین اشکال ساختاری تعادل‌های پیچیده‌ای که به طور عموم به دما و در مواردی هم به غلظت بستگی دارد، وجود دارد. بیشتر کمپلکس‌ها مسطح‌مربعی هستند و این به خاطر آرایش الکترونی d^8 آن است. آرایش d^8 به خصوص برای لیگاندهایی با قدرت میدان بالا یا در جایی که ممانعت فضایی مانع از تشکیل کمپلکس‌هایی با اعداد کوئوردیناسیون بالاتر وجود دارد. کمپلکس‌های چهار کوئوردینه مسطح دیامغناطیس تشکیل می‌شود. چنین کمپلکس‌هایی یک نوار جذبی در $18000-25000 \text{ cm}^{-1}$ با شدتی نزدیک به $M^{-1}.cm^{-1}$ دارند و اغلب نارنجی، زرد و یا قرمز هستند. یک نوار شدیدتر نزدیک $23000-30000 \text{ cm}^{-1}$ ممکن است دیده شود که اغلب مربوط به انتقال بار است. دیامغناطیس بودن پیامد حضور هشت الکترون جفت شده در پایین‌ترین اوربیتال‌های d است. در سیستم‌هایی با لیگاندهای تک‌دندانه و تقارن D_{4h} ، بالاترین اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ است. اگر لیگاندهای دودندانه داشته باشیم، اوربیتال d_{xy} بالاترین اوربیتال d در نظر گرفته می‌شود. چهار اوربیتال d_z^2 ، d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz}

اغلب از لحاظ انرژی نزدیک به هم هستند، به طوری که انتقال-های الکترونی هر یک از آنها به اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ از هم متمایز نیستند. مثال‌های زیادی هستند که در آنها سه انتقال، اغلب به شکل شانه و یا پیک‌های ضعیفی در هرطرف نوار جذبی قوی‌تر مشاهده می‌شوند. این انتقال‌ها عبارتند از [25]:



مقادیر کم نیکل برای تولید سلول‌های قرمز خون در بدن انسان ضروری می‌باشد، هر چند در مقادیر بالا تا حدودی می‌تواند سمی باشد. ضرورت نیکل در سیانوباکتری‌ها، جلبک‌ها و گیاهان آبی به خاطر نقش آن در متابولیسم اوره‌آز و هیدروژناز می‌باشد. نیکل به صورت توده فلزی در مقابل اثر هوا یا آب در دماهای معمولی مقاوم است و از این‌رو در آبکاری از آن به عنوان پوشش محافظ استفاده می‌شود. ذرات بسیار ریز نیکل مقادیر قابل ملاحظه‌ای هیدروژن به خود جذب می‌کنند. از فلز نیکل و یا آلیاژهایی که نیکل آنها زیاد است، برای کار کردن با F_2 و سایر فلئوریدهای خورنده استفاده می‌کنند [26]. از مطالب مطرح شده در این مبحث، برای بررسی خواص طیفی کمپلکس‌های سنتز شده استفاده خواهیم نمود.

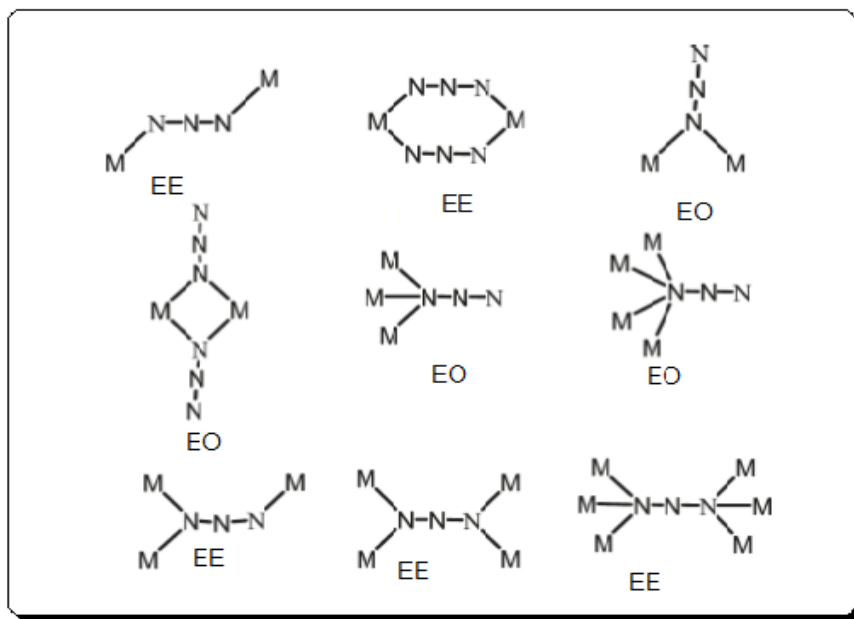
1-3-4- مس (II) و شیمی کمپلکس‌های آن

وجود مس برای کلیه گیاهان و حیوانات ضروری می‌باشد. مس به مقدار بسیار کم در تولید کلروفیل، پروتئین، کربوهیدرات‌ها و همچنین در فعال ساختن برخی از آنزیم‌ها مورد نیاز است. مس در آنزیم‌های متنوعی از جمله مراکز مس سیتوکرم C دیسموتاز و آنزیم حاوی Cu-Zn به نام سوپر اکسید دیسموتاز وجود دارد و فلز اصلی در رنگدانه حامل اکسیژن هموسیانین است [26]. به علت بالاتر بودن نخستین پتانسیل یونش، گرمای تصعید و نقطه ذوبش در گروه فلزهای نجیب قرار می‌گیرد. بنابراین ماهیت کووالانسی ترکیب‌های مس بیشتر و در نتیجه انرژی‌های شبکه‌ای این ترکیب‌ها بزرگتر است. ترکیب‌های مس در شیمی آلی موارد کاربرد متعددی برای انجام واکنش‌های اکسایش مانند اکسایش فنول‌ها دارند و همچنین به منظور هالوژن‌دار کردن و واکنش‌های جفت شدن از کمپلکس‌های مس استفاده می‌شود [27]. کمپلکس‌های مس (II) با اعداد کوئوردیناسیون کمتر از 6، در محدوده وسیعی از شیمی فضایی ظاهر می‌شوند. برای مثال کمپلکس‌های چهار کوئوردینه ممکن است به صورت چهاروجهی یا مسطح‌مربعی باشند و یا آرایش بین این دو را اختیار کنند. برای یون Cu(II) انتقال‌های، انتقال بار و تشکیل Cu(I) ممکن است، بنابراین حتی در کمپلکس با آمین‌های ساده با ساختار چهاروجهی یا مسطح‌مربعی، در پیوند Cu-N انتقال‌های $\sigma-\sigma^*$ در اوربیتال‌های پذیرنده $d_{x^2-y^2}$ فلز مشاهده می‌شود [1].

1-4- شیمی شبه هالید ها

طراحی و سنتز پلیمرهای کوئوردینه که از طریق لیگاندهای رابط کوچک مانند سیانید، آزید، اگزالاتو و تیوسیانات پل شده اند، به علت تنوع ساختاری و داشتن خواص مغناطیسی مختلف براساس ساختار موکولی‌شان مورد توجه قرار گرفته است که از بین آن-هایون آزید به روشهای مختلفی به مراکز فلزی پل می زند مانند:

μ -(1و3) و μ -(1و1) که دو مدل آخري برهم‌کنش‌های فرومغناطیس را بین مراکز فلزی انتقال می‌دهد [28]. تبادل مغناطیس- ساختار برای کمپلکس‌های متقارن با پل آزید نشان می‌دهد که در شیوه پل زدن آزید به صورت EO^1 بیشتر منجر به جفت شدن آنتی‌فرومغناطیس می‌شود. در مدل پل زدن (EO) در سیستم‌های متقارن در کمپلکس‌هایی که زاویه پل کوچکی دارند خاصیت فرومغناطیس ایجاد می‌شود در حالیکه با زاویه پل بزرگتر از 108 درجه خاصیت آنتی فرومغناطیس ایجاد می‌گردد. در کمپلکس‌هایی نامتقارن با پل آزید تر کیبها خاصیت فرومغناطیسی کمی و خاصیت آنتی-فرومغناطیسی شدیدی نشان می‌دهند [29]. وجود هر دو شیوه پل در کمپلکس منتهی به رفتارهای مغناطیسی بیشتری می‌شود.



شماي (1-1) . روش‌های پل زدن لیگاند آزی

1-5-1- مقدمه‌ای بر بازهای شیف

1-5-1-1- تاریخچه بازهای شیف²

در سال 1840 اتلینگ¹ محصول بلورین سبز رنگ متمایل به مشکی را از واکنش مس استات با سالیسیل آلدهید و محلول آمونیاک

¹-end-on

² Schiff base

جدا کرد [30]. چند سال بعد شیف اثبات کرد که کمپلکس سالیسیل آلدیمین محصول واکنش سالیسیل آلدهید- فلز با آمونیاک است [31]. پفیفر² و همکارانش مطالعه سیستماتیک کمپلکس‌های باز شیف را در دهه 1930-1940 مورد بررسی قرار دادند و نقش یون فلزی را مورد توجه قرار دادند. اینکورن³ ولتیف⁴ خود تراکمی ارتوآمینو بنزآلدهید را در حضور یون‌های دو ظرفیتی فلزهای واسطه مورد مطالعه قرار دادند، اما آن‌ها قادر به جداسازی و شناسایی کمپلکس‌های ماکروسیکل درون مخلوط واکنش نبودند [32]. بنابراین اهمیت یون‌فلزی در سنتز این گونه ترکیبها مورد توجه قرار گرفت و منجر به جمع‌آوری اطلاعات کیفی در این زمینه شد. اولین مثال در این زمینه سنتز تمپلتي بود که توسط بوش⁵ انجام شد [33].

1-5-2- لیگاند های باز شیف و کمپلکس آن‌ها:

بازهای شیف ترکیبات حاوی گروه آزو متین می باشند که از تراکم آمین نوع اول و یک آلدهید تشکیل می‌شوند که نتیجه آن ترکیب $R_1R_2C=NR_3$ است که باز شیف نامیده می‌شود. شکل (1-4). (اولین گزارش از این نوع واکنش‌ها توسط هوگو شیف در سال 1860 منتشر شده است [34])، که R_1 یک گروه آریل، R_2 یک اتم هیدروژن و R_3 یک گروه آریل یا آلکیل است. بنابراین به طور معمول ترکیب‌های که R_3 یک گروه آلکیل یا گروه آریل و R_2 یک گروه آروماتیک یا آلکیل باشد به عنوان باز شیف شناخته می‌شود. بازهای شیف که حاوی استخلاف آریل هستند پایدارند و در بیشتر موارد به راحتی سنتز می‌شوند. در حالیکه بازهای شیف حاوی استخلاف آلکیل به طور نسبی ناپایدار هستند [35]. در کل آلدهیدها نسبت به کتون‌ها در واکنش‌های تراکمی سریع‌تر شرکت می‌کنند به طوریکه بازهای شیف حاوی مرکز واکنش آلدهید از نظر فضایی نسبت به کتون‌ها ممانعت فضایی کمتری دارند. به علاوه کربن اضافی کتون‌ها، چگالی الکترون روی کربن آزومتین را افزایش می‌دهد و بنابراین الکترون دوستی این کربن را در کتون‌ها در مقایسه با آلدهیدها کاهش می‌دهد بازهای شیف مشتق شده از آلفاهیدروکسی آلدهیدها و کتون‌ها مدل‌های خاصی برای مطالعه توتومری کتو-انول در هر دو حالت محلول و جامد هستند [36]. در طی دهه گذشته این گونه بازهای شیف به علت خواص فیزیکی‌شان در حالت بلورین مورد توجه بودند.

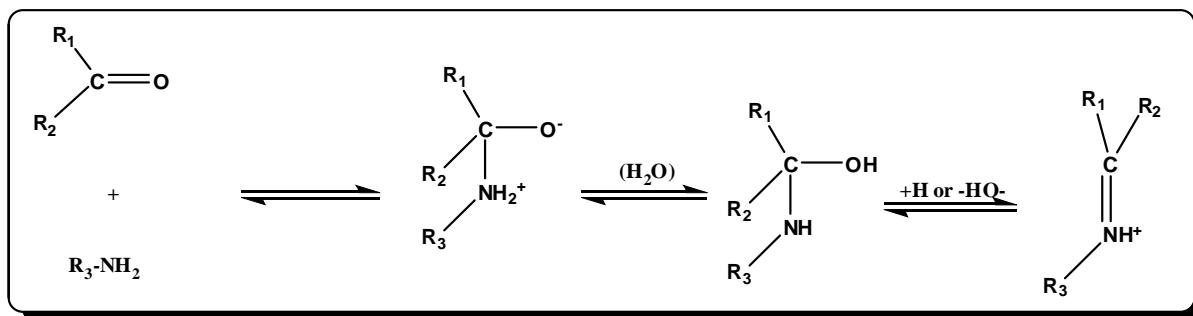
¹ Ettling

² Pfeiffer

³ Inkoren

⁴ Veltif

⁵ Bosh

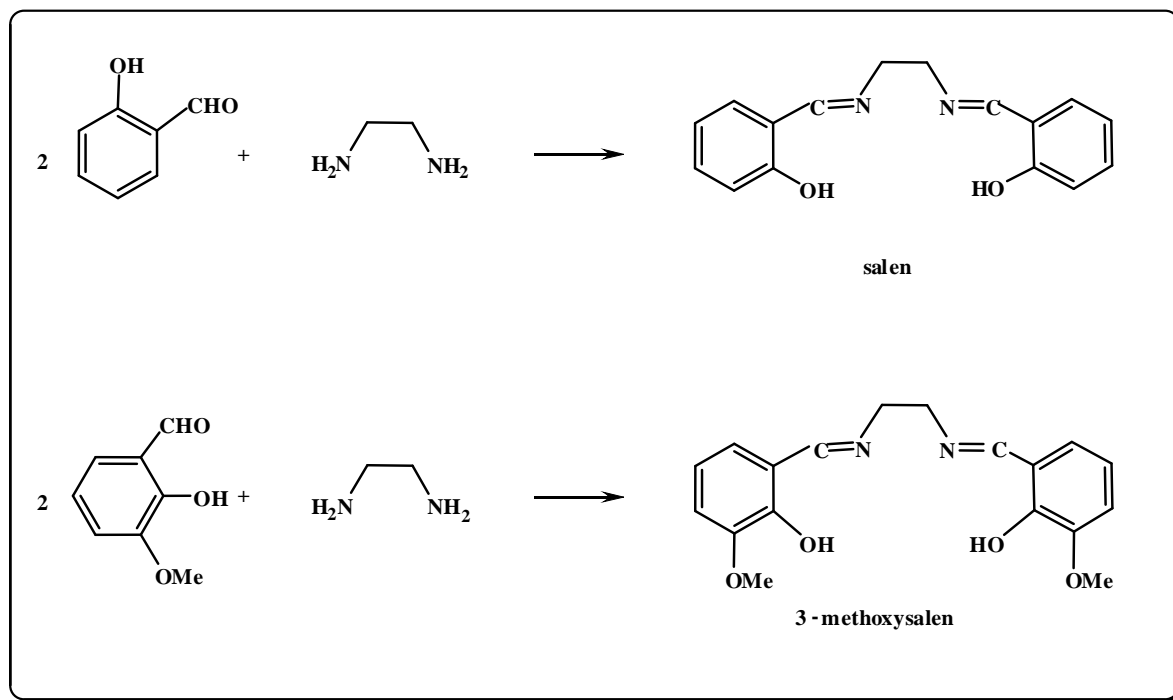


شکل (1-4). واکنش سنتز باز شیف

مزیت این لیگاندها، انعطافپذیری قابل توجه آنها و روشهای سنتزی است که تهیه کمپلکسهای گوناگون با فلزهای مختلف را ممکن میسازد. ویژگیهای این کمپلکسها اغلب به ساختار لیگاند وابسته است. برخی از کمپلکسهای این خانواده نقش مهمی در رشد مفاهیم اولیه شیمی کوئوردیناسیون فراهم آورده اند [37-39].

1-5-3- نامگذاری اختصاری ترکیبهای باز شیف

در نامگذاری ترکیبهای باز شیف به طور معمول از نام اختصاری این ترکیبهای استفاده می شود. نام اختصاری ترکیب باز شیف از ترکیبهای کربونیلدار و آمین اولیه گرفته می شود. به عنوان مثال از تراکم 2- هیدروکسی سالیسیل آلدهید با اتیلن دی آمین باز شیف حاصل می شود که N و N- بیس (سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین نام دارد. در حالی که این باز شیف به اختصار سالن (Salen) نامیده می شود. اگر استخلاف ساده ای به باز شیف اضافه شود، قبل از نام اختصاری باز شیف اولیه، نام گروه استخلاف شده ذکر می شود. به عنوان مثال از تراکم 2- هیدروکسی-3- متوکسی بنزالدهید با اتیلن دی آمین باز شیفی حاصل می شود که N و N- بیس (3- متوکسی سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین نام دارد، و به اختصار 3- متوکسی سالن (3-OMeSalen) نامیده می شود (شکل 1-5).



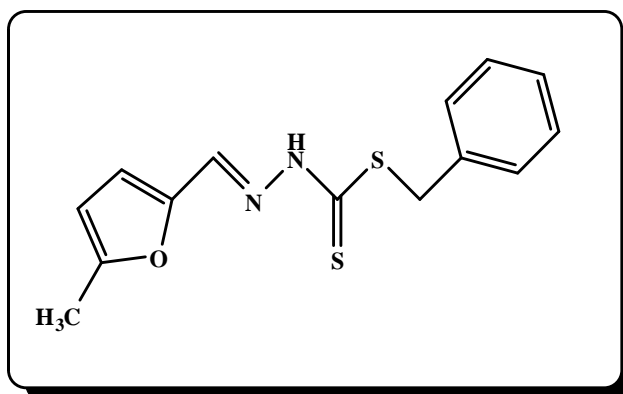
شکل (1-5). نامگذاری اختصاری ترکیبهای باز شیف.

6-1- بازه‌بندی بازهای شیف

بازهای شیف را می‌توان بسته به تعداد اتم‌های دهنده آنها به انواع دودندانه‌ای، سه‌دندانه‌ای، چهار‌دندانه‌ای و غیره طبقه‌بندی کرد. نحوه کوئوردینه شدن لیگاندهای باز شیف، اساس طبقه‌بندی و نامگذاری آنها را تشکیل می‌دهد.

1-6-1 بازهای شیف دودندانه

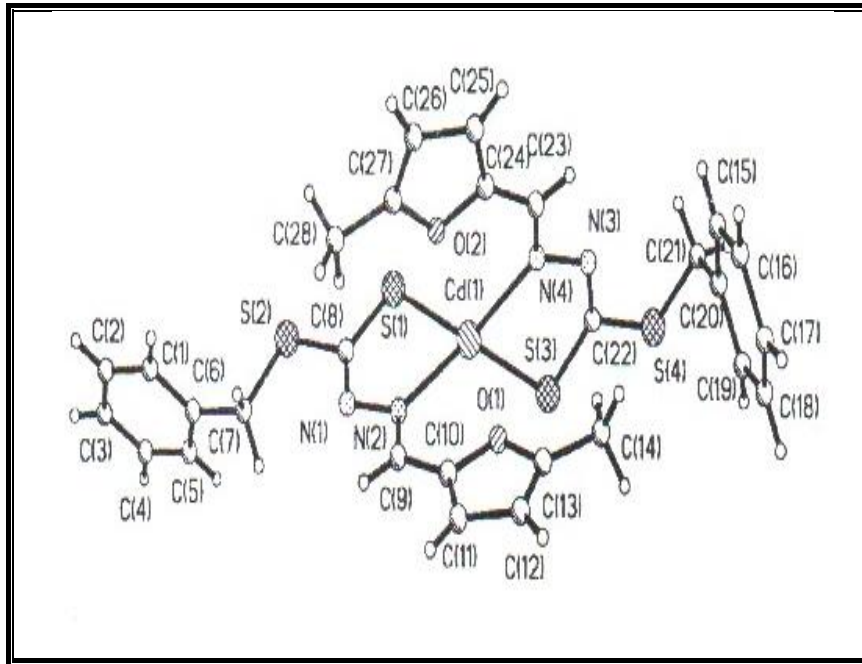
از لیگاندهای دودندانه می‌توان S- بنزیل دی‌تیوکاربازات را نام برد (شکل 1-6).



شکل (1-6). لیگاند دودندانه‌ی S- بنزیل دی‌تیوکاربازات.

شواهد موجود در منابع علمی بیانگر این نکته است که اگرچه لیگاند فوق یک لیگاند سه‌دندانه است، ولی به صورت لیگاند دودندانه عمل کرده و از طریق اتم‌های گوگرد و نیتروژن ایمنی به یون مرکزی متصل می‌شود. لیگاند S- بنزیل دی‌تیوکاربازات با

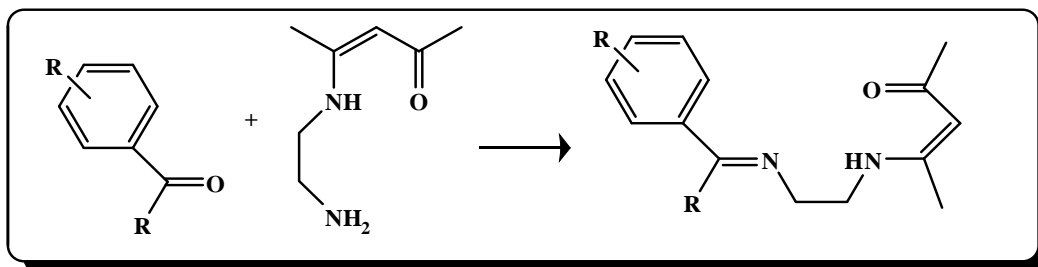
عنصرهاي واسطه از قبيل كادميوم، تشكيل بيس(S- بنزىل دي تيو كاربازات) كادميوم (II) را مي دهد (شكل 1-7) [40].



شكل (1-7). کمپلکس بیس (S- بنزىل دي تيو كاربازات) كادميوم (II).

1-6-2 - بازهاي شيف سه دندانه

واکنش 1:1 بنز آلدهيد با 2- آمينو متيل پيريدين يا 2-2- آمينو اتيل) پيريدين بازهاي شيف سه دندانه N_2O را نتيجه مي دهد (شكل 1-8) [41]. بازهاي شيف سه دندانه N_3 نیز سنتز شده اند [42]. دو نمونه از بازهاي شيف سه دندانه در (شكل 1-9) نشان داده شده است.



شكل (1-8). واکنش تهيه ي باز شيف سه دندانه.

