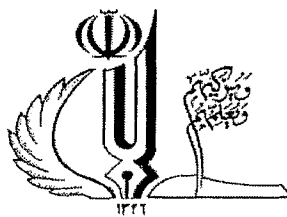




11529



دانشگاه تهران  
دانشکده شیمی  
گروه شیمی معدنی  
پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان

مطالعه برهم کنش روی (II) در تراکم تمپلتی از دی آلدئید،

۲- [۳- (۲- فرمیل فنوکسی) - ۲- هیدروکسی پروپوکسی]

بنز آلدئید با دی آمین و تری آمین های مختلف

استاد راهنما

دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی

استاد مشاور

دکتر علی اکبر خاندان

پژوهشگر

میر خلیل طبا طبائی محمدی

۱۳۸۸ / ۴ / ۲۲

کتابخانه اساتید دانشکده شیمی  
تهران

خرداد ۱۳۸۸

۱۱۴۸۴۹

همتم بپرفه راه کن ای طایر قفس  
که دراز است ره مقصد و من نو سفرم

## تقدیم به :

پدر بزرگواری که برایم مظهر گذشت و فضیلت است. سخنان دلنشین  
آبی است بر آتش نگرانی‌هایم. شاگردی محفل انشش به من آموخت

استوار بودن را چون کوه

روان بودن را چون چشمه

بی تکلف باریدن را چون ابر

و

مادر مهربانم که سرچشمه محبت و آیه پاکی و صفاست. و معلم اولم  
اوست. به لطف حضور در کنارش با تمام وجود احساس کردم

بوی خوش گل ایمان را

ترنم شعر دلکش امید را

و طراوت نسیم گره‌گشای بهار را

با تقدیر و تشکر :

- سپاس خداوند متعال که عمری به من اعطا نمود و فرصتی ایجاب نمود تا مقطعی از زندگی‌ام را برای آموختن علم ، دانش و تجربه در محضر اساتید بزرگوار و دوستان خوبم سپری کنم.
- از استاد راهنمای عزیزم جناب آقای دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی که افتخار شاگردی ایشان را داشته‌ام و در طول این چند سال من را یاری کرده‌اند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنم.
- از استاد مشاور گرامیم جناب آقای دکتر علی‌اکبر خاندان که از مشاوره‌های علمی ایشان در طی این کار استفاده کرده‌ام صمیمانه تشکر می‌کنم.
- از جناب آقای دکتر بهروز شعبانی که زحمت داوری این پایان‌نامه را بر عهده گرفته‌اند تشکر می‌کنم.
- از ریاست محترم دانشکده شیمی جناب آقای دکتر نمازی و معاونین محترم آموزشی و پژوهشی دانشکده آقایان دکتر خاندان و دکتر نیایی تشکر و قدردانی می‌کنم.
- از تمامی دوستان و همکاران خوبم در آزمایشگاه ماکروسیکل صمیمانه تشکر می‌کنم.
- از دوست و برادر عزیزم آقای اکبری جامی که در طول این دوره همکاری صمیمانه‌ای با من داشتند بی‌نهایت متشکرم.
- از تمامی دوستان در گروه‌های دیگر شیمی و هم‌اتاقی‌های خوبم صمیمانه تشکر می‌کنم.
- از کارشناسان آزمایشگاه‌های خدماتی آقای صفی و خانمها سیستانی و کبیری و همچنین آقایان ابراهیم و اسماعیل نسیمی که همیشه زحمت زیادی به آنها می‌دادم تشکر و قدردانی می‌کنم.
- از خانواده عزیزم به پاس محبت‌های سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که بهترین پشتیبان من است صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنم.

نام خانوادگی: طباطبائی محمدی	نام: میر خلیل
عنوان پایان نامه: مطالعه برهم کنش روی (II) در تراکم تمپلتی از دی آلدهید ۲- [۳- (۲- فرمیل فنوکسی)- ۲- هیدروکسی پروپوکسی] بنز آلدهید با دی آمین ها و تری آمین های مختلف	
استاد راهنما: دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی	
استاد مشاور: دکتر علی اکبر خانداندار	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	دانشکده: شیمی
تاریخ فارغ التحصیلی: خرداد ۱۳۸۸	تعداد صفحه: ۱۰۰
کلید واژه ها: دی آلدهید، تمپلت، شیف باز، کمپلکس دوهسته ای روی، هدایت سنجی، طیف های الکترونی و کریستالوگرافی	
چکیده	
<p>هدف در این کار پژوهشی مطالعه برهم کنش روی (II) در تراکم تمپلتی از دی آلدهید، ۲- [۳- (۲- فرمیل فنوکسی)- ۲- هیدروکسی پروپوکسی] بنز آلدهید با دی آمین و تری آمین های مختلف می باشد.</p> <p>تراکم تمپلتی دی آلدهید با ۱- ۳- دی آمینوپروپان و دی اتیلن تری آمین منجر به تراکم [۱+۱]، تشکیل کمپلکس های تک هسته ای، بسته شدن حلقه و ایجاد ماکروسیکل و با ۱- ۲- دی آمینواتان و ۱- ۲- دی آمینو پروپان و در حضور آنیون های مختلف منجر به تراکم [۱+۲] و تشکیل کمپلکس های دو هسته ای شیف باز زنجیر باز می شود.</p> <p>برای شناسایی کمپلکس های سنتز شده از تکنیک های مختلف از جمله: FT-IR، CHNS (آنالیز عنصری)، هدایت سنجی، جذب الکترونی (UV-Vis) و کریستالوگرافی اشعه X استفاده شده است.</p> <p>آنچه طیف FT-IR کلیه کمپلکس ها که از تراکم مابین دی آلدهید و دی آمین در حضور نمک فلزی حاصل شده، حذف باند C=O مربوط به دی آلدهید و حضور نوار جذب قوی مربوط به تشکیل پیوند ایمینی را نشان می دهد. در کمپلکس هایی که منجر به تشکیل ماکروسیکل می شود باندهای مربوط به NH<sub>2</sub> حذف می شوند ولی در کمپلکس هایی که تراکم [۱+۲] و کمپلکس های دوهسته ای زنجیر باز تشکیل می شوند باندهای NH<sub>2</sub> را نشان می دهند. بر اساس آنالیز کریستالوگرافی برای دو کمپلکس</p>	

زنجیرباز عدد کئوردیناسیون روی در دو کمپلکس  $[Zn_2L^2(NO_3)]$  و  $[Zn_2L^4(NO_3)_3]$  برای هر فلز روی برابر شش است و در هر دو کمپلکس گروه الکی آویزان دپروتونه شده و بین مراکز فلزی پل شده است. فاصله‌ی بین دو مرکز روی در این کمپلکس‌ها برابر با  $3.403 \text{ \AA}$  و  $3.376 \text{ \AA}$  می‌باشد که نزدیک به مقدار پیدا شده در فسفوتری‌آزها می‌باشد ( $3.5 \text{ \AA}$ )

## بخش اول

### بررسی منابع

۱-۱	تاریخچه و کشف.....	۱
۲-۱	سنتز شیف بازها.....	۳
۳-۱	روش عمومی سنتز کمپلکسهای شیف باز.....	۵
۱-۳-۱	سنتز تمپلت.....	۶
۴-۱	انواع کمپلکس های شیف باز.....	۷
۱-۴-۱	کمپلکس های تک هسته ای شیف باز.....	۷
۲-۴-۱	کمپلکس های دو هسته ای شیف باز.....	۱۳
۳-۴-۱	کمپلکس های سه هسته ای شیف باز.....	۱۵
۴-۴-۱	کمپلکس های چهار هسته ای شیف باز.....	۱۶
۵-۴-۱	کمپلکس های پنج هسته ای شیف باز.....	۱۸
۵-۱	چند نمونه از کاربردهای شیف بازها و کمپلکس های آنها.....	۲۱
۱-۵-۱	استفاده از کمپلکس های شیف باز به عنوان کاتالیزور به صورت ساپورت شده.....	۲۱
۲-۵-۱	اهمیت بیولوژیکی شیف بازها.....	۲۶
۳-۵-۱	کاربرد کمپلکس های شیف بازها به عنوان پیش ماده کاتالیزور مورد استفاده در پلیمریزاسیون اتیلن.....	۲۷
۶-۱	هدف پروژه.....	۳۱

## بخش دوم

### مواد و روش ها

۱-۲	دستگاهها و تجهیزات بکاربرده شده.....	۳۲
۲-۲	مواد شیمیایی و حلالهای استفاده شده.....	۳۳



۳۳	..... سنتز مواد	۳-۲
۳۴	..... [۲-فورمیل فنوکسی) - ۲-هیدروکسی] بنزآلدئید	۱-۳-۲
۳۵	..... $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ سنتز نمک	۲-۳-۲
۳۶	..... سنتز کمپلکس ها	۳-۳-۲
۳۷	..... $ZnL^1Cl_2 \cdot 0.5H_2O$ سنتز کمپلکس	۱-۳-۳-۲
۳۸	..... $ZnL^1(NO_3)_2$ سنتز کمپلکس	۲-۳-۳-۲
۳۸	..... $ZnL^1(ClO_4)_2$ سنتز کمپلکس	۳-۳-۳-۲
۳۹	..... $Zn_2L^2Cl_3 \cdot 2.5H_2O$ سنتز کمپلکس	۴-۳-۳-۲
۴۰	..... $[Zn_2L^2(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot CH_3OH$ سنتز کمپلکس	۵-۳-۳-۲
۴۱	..... $Zn_2L^2(ClO_4)_3$ سنتز کمپلکس	۶-۳-۳-۲
۴۱	..... $ZnL^3Cl_2$ سنتز کمپلکس	۷-۳-۳-۲
۴۲	..... $ZnL^3(NO_3)_2$ سنتز کمپلکس	۸-۳-۳-۲
۴۳	..... $ZnL^3(ClO_4)_2$ سنتز کمپلکس	۹-۳-۳-۲
۴۳	..... $Zn_2L^4Cl_3 \cdot 1-BuOH$ سنتز کمپلکس	۱۰-۳-۳-۲
۴۴	..... $[Zn_2L^4(NO_3)_3]$ سنتز کمپلکس	۱۱-۳-۳-۲
۴۵	..... $Zn_2L^4(ClO_4)_3$ سنتز کمپلکس	۱۲-۳-۳-۲

## بخش سوم

### نتایج و بحث

۴۶	..... شناسایی دی آلدئید	۱-۳
۴۸	..... شناسایی کمپلکس ها	۲-۳
۴۸	..... $ZnL^1Cl_2 \cdot 0.5H_2O$ شناسایی کمپلکس	۱-۲-۳
۵۰	..... $ZnL^1(NO_3)_2$ شناسایی کمپلکس	۲-۲-۳
۵۱	..... $ZnL^1(ClO_4)_2$ شناسایی کمپلکس	۳-۲-۳
۵۳	..... $Zn_2L^2Cl_3 \cdot 2.5H_2O$ شناسایی کمپلکس	۴-۲-۳

۵۵.....	[Zn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> OH کمپلکس	۵-۲-۳
۵۷.....	Zn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> کمپلکس	۶-۲-۳
۵۹.....	ZnL <sup>3</sup> Cl <sub>2</sub> کمپلکس	۷-۲-۳
۶۱.....	ZnL <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> کمپلکس	۸-۲-۳
۶۳.....	ZnL <sup>3</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> کمپلکس	۹-۲-۳
۶۵.....	Zn <sub>2</sub> L <sup>4</sup> Cl <sub>3</sub> ·1-BuOH کمپلکس	۱۰-۲-۳
۶۷.....	[Zn <sub>2</sub> L <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] کمپلکس	۱۱-۲-۳
۶۹.....	Zn <sub>2</sub> L <sup>4</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> کمپلکس	۱۲-۲-۳
۷۱.....	۳-۳ مطالعات هدایت سنجی کمپلکس‌ها	
۷۲.....	۴-۳ بررسی طیفهای الکترونی در ناحیه فرابنفش	
۷۶.....	۵-۳ بررسی ساختمان بلوری تعدادی از کمپلکس‌ها	
۷۶.....	۱-۵-۳ بررسی ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس [Zn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> OH	
۸۴.....	۲-۵-۳ بررسی ساختار مولکولی و کریستالی کمپلکس [Zn <sub>2</sub> L <sup>4</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	
۹۲.....	۶-۳ نتیجه گیری	
۹۳.....	۷-۳ پیشنهادات	
۹۴.....	۸-۳ مراجع	

## بخش اول

## بررسی منابع

- شکل (۱-۱) حمله نوکلئوفیل به گروه کربونیل ..... ۴
- شکل (۲-۱) ساختارهای کمپلکس های فلزی سالن ..... ۹
- شکل (۳-۱) ساختار ملکولی  $NiL^2$  در حالت جامد که به خاطر وضوح بهتر اتمهای هیدروژن حذف شده است ..... ۱۱
- شکل (۴-۱) ولتامتری چرخه ای  $CuL^1$  (....) و  $CuL^2$  (—) (در DMF با سرعت اسکن ۰/۱ ولت بر ثانیه) ..... ۱۲
- شکل (۵-۱) ساختار کریستالی کمپلکس 2b (a نمایش از بالا و b نمایش جانبی) ..... ۱۴
- شکل (۶-۱) ساختار کمپلکس های شیف باز سنتز شده ..... ۱۵ و ۱۶
- شکل (۷-۱) لیگاند N-(۲-هیدروکسی-متیل فنیل)سالیسیلیدن ایمین،  $H_2L^1$  ..... ۱۶
- شکل (۸-۱) ساختار کریستالی حاصل از تفرق اشعه ی X مربوط به کمپلکس (1) ..... ۱۷
- شکل (۹-۱) ساختار کریستالی حاصل از تفرق اشعه ی X مربوط به کمپلکس (2) ..... ۱۷
- شکل (۱۰-۱) ساختار کریستالی حاصل از تفرق اشعه ی X مربوط به کمپلکس (3) ..... ۱۸
- شکل (۱۱-۱) b ساختار کریستالی کمپلکس  $[Cu_5L(OH)_2(H_2O)_2](ClO_4)_4 \cdot 3H_2O$  ..... ۲۱
- شکل (۱۲-۱) کمپلکس های آهن (II) کلرید با پل های فنیلنی ..... ۲۹
- شمای (۱-۱) واکنش تراکمی گروه کربونیل با آمین نوع اول ..... ۱
- شمای (۲-۱) مکانیسم تشکیل ایمین ..... ۴
- شمای (۳-۱) محصول واکنش تراکمی بین آمین و پیرول در غیاب نمک نیکل ..... ۵
- شمای (۴-۱) محصول واکنش تراکمی بین آمین و پیرول در حضور نمک نیکل ..... ۶
- شمای (۵-۱) روش های سنتزی لیگاند ها و کمپلکس های فلزی سالن ..... ۹
- شمای (۶-۱) سنتز لیگاند های شش دندانه ای  $H_2L^1, H_2L^2$  ..... ۱۱
- شمای (۷-۱) سنتز کمپلکس های دو هسته ای 1b-2b ..... ۱۳
- شمای (۸-۱) سنتز لیگاند  $H_4L$  و کمپلکس  $[Cu_5L(OH)_2(H_2O)_2](ClO_4)_4 \cdot 3H_2O$  ..... ۲۰

- شمای (۹-۱) مرحله ۱: سنتز شیف باز  $N^1, N$  - بیس (۱) ورتو هیدروکسی استوفنون) اتیلن دی آمین (HPED)..... ۲۳
- شمای (۱۰-۱) مرحله ۲: سنتز شیف باز  $N^1, N$  - بیس (۴-آمینو ورتو هیدروکسی استوفنون) اتیلن دی آمین (AHPED)..... ۲۴
- شمای (۱۱-۱) مرحله ۳: سنتز شیف بازهای پلیمری ساپورت شده (P-HPED)..... ۲۴
- شمای (۱۲-۱) مرحله ۴: سنتز کمپلکس های شیف بازهای پلیمری ساپورت شده (P-HPED-M)..... ۲۵
- شمای (۱۳-۱) محصولات حاصل از اکسیداسیون فنول با هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور ساپورت شده..... ۲۵
- شمای (۱۴-۱) سنتز کمپلکس های  $Zn(II)$  با شیف بازهای آمینو اسیدی..... ۲۶
- شمای (۱۵-۱) سنتز پیش ماده ی لیگاند..... ۲۸
- شمای (۱۶-۱) سنتز ترکیبات کوئوردیناسیون..... ۲۸
- شمای (۱۷-۱) مراحل سنتز پیش ماده (دی آلدئید) و کمپلکس های روی..... ۳۱

## بخش دوم

### مواد و روش ها

- شمای (۱-۲) سنتز دی آلدئید..... ۳۵
- شمای (۲-۲) سنتز کمپلکس های روی..... ۳۶

### بخش سوم

### نتایج و بحث

- شکل (۱-۳) طیف FT-IR دی آلدئید..... ۴۷

- شکل (۲-۳) طیف FT-IR کمپلکس  $ZnL^1Cl_2 \cdot 0.5H_2O$  ۴۹.....
- شکل (۳-۳) طیف FT-IR کمپلکس  $ZnL^1(NO_3)_2$  ۵۰.....
- شکل (۴-۳) طیف FT-IR کمپلکس  $ZnL^1(ClO_4)_2$  ۵۲.....
- شکل (۵-۳) طیف FT-IR کمپلکس  $Zn_2L^2Cl_3 \cdot 2.5H_2O$  ۵۴.....
- شکل (۶-۳) طیف FT-IR کمپلکس  $[Zn_2L^2(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot CH_3OH$  ۵۶.....
- شکل (۷-۳) طیف FT-IR کمپلکس  $Zn_2L^2(ClO_4)_3$  ۵۸.....
- شکل (۸-۳) طیف FT-IR کمپلکس  $ZnL^3Cl_2$  ۶۰.....
- شکل (۹-۳) طیف FT-IR کمپلکس  $ZnL^3(NO_3)_2$  ۶۲.....
- شکل (۱۰-۳) طیف FT-IR کمپلکس  $ZnL^3(ClO_4)_2$  ۶۴.....
- شکل (۱۱-۳) طیف FT-IR کمپلکس  $Zn_2L^4Cl_3 \cdot 1-BuOH$  ۶۶.....
- شکل (۱۲-۳) طیف FT-IR کمپلکس  $[Zn_2L^4(NO_3)_3]$  ۶۸.....
- شکل (۱۳-۳) طیف FT-IR کمپلکس  $Zn_2L^4(ClO_4)_3$  ۷۰.....
- شکل (۱۴-۳) طیف جذب الکترونی کمپلکس  $Zn_2L^2Cl_3 \cdot 2.5H_2O$  ۷۳.....
- شکل (۱۵-۳) طیف جذب الکترونی کمپلکس  $[Zn_2L^2(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot CH_3OH$  ۷۴.....
- شکل (۱۶-۳) طیف جذب الکترونی کمپلکس  $ZnL^3Cl_2$  ۷۴.....
- شکل (۱۷-۳) طیف جذب الکترونی کمپلکس  $Zn_2L^4Cl_3 \cdot 1-BuOH$  ۷۵.....
- شکل (۱۸-۳) طیف جذب الکترونی کمپلکس  $[Zn_2L^4(NO_3)_3]$  ۷۵.....
- شکل (۱۹-۳) نمایش ORTEP کمپلکس  $[Zn_2L^2(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot CH_3OH$  ۷۸.....
- شکل (۲۰-۳) نمایش پل اکسیژنی مابین اتمهای روی و موقعیت گروه نترات در کمپلکس ۷۹.....
- شکل (۲۱-۳) نمایش محیط کئوردیناسیون هشت وجهی برای اتم مرکزی روی ۸۰.....
- شکل (۲۲-۳) نمایش سلول واحد در امتداد محور b به همراه پیوندهای هیدروژنی ۸۱.....
- شکل (۲۳-۳) نمایش رشد کریستال تحت تاثیر پیوندهای هیدروژنی ۸۲.....
- شکل (۲۴-۳) رشد کریستال تحت تاثیر تمامی برهمکنشها در امتداد محور b ۸۲.....
- شکل (۲۵-۳) طول پیوند بین اتم مرکزی با اتمهای کئوردینه شده ۸۳.....
- شکل (۲۶-۳) زاویه بین اکسیژن پل شده با مراکز فلزی و فاصله مراکز فلزی از یکدیگر ۸۳.....
- شکل (۲۷-۳) نمایش ORTEP کمپلکس  $[Zn_2L^4(NO_3)_3]$  ۸۶.....

- شکل (۳-۲۸) نمایش پل اکسیژنی مابین اتمهای روی و موقعیت گروه نترات در کمپلکس  
 ۸۷..... [Zn<sub>2</sub>L<sup>4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]
- شکل (۳-۲۹) نمایش محیط کئوردیناسیون هشت وجهی برای اتمهای مرکزی روی..... ۸۸
- شکل (۳-۳۰) نمایش سلول واحد در امتداد محور b به همراه پیوندهای هیدروژنی..... ۸۹
- شکل (۳-۳۱) نمایش رشد کریستال تحت تاثیر پیوندهای هیدروژنی..... ۹۰
- شکل (۳-۳۲) رشد کریستال تحت تاثیر تمامی برهمکنشها در امتداد محور b..... ۹۰
- شکل (۳-۳۳) طول پیوند بین اتم مرکزی با اتمهای کئوردینه شده..... ۹۱
- شکل (۳-۳۴) زاویه بین اکسیژن پل شده با مراکز فلزی و فاصله مراکز فلزی از یکدیگر..... ۹۱
- شمای (۳-۱) سنتز دی آلدئید..... ۴۶

## بخش دوم

## مواد و روش ها

- جدول (۱-۲) مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده..... ۳۳
- جدول (۲-۲) نتایج آنالیز عنصری کمپلکس  $ZnL^1Cl_2 \cdot 0.5H_2O$ ..... ۳۷
- جدول (۳-۲) نتایج آنالیز عنصری کمپلکس  $Zn_2L^2Cl_3 \cdot 2.5H_2O$ ..... ۳۹
- جدول (۴-۲) نتایج آنالیز عنصری کمپلکس  $[Zn_2L^2(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot CH_3OH$ ..... ۴۰
- جدول (۵-۲) نتایج آنالیز عنصری کمپلکس  $ZnL^3Cl_2$ ..... ۴۲
- جدول (۶-۲) نتایج آنالیز عنصری کمپلکس  $ZnL^3(NO_3)_2$ ..... ۴۳
- جدول (۷-۲) نتایج آنالیز عنصری کمپلکس  $Zn_2L^4Cl_3$ ..... ۴۴
- جدول (۸-۲) نتایج آنالیز عنصری کمپلکس  $[Zn_2L^4(NO_3)_3]$ ..... ۴۵

## بخش سوم

## نتایج و بحث

- جدول (۱-۳) برخی از شیوه های ارتعاشی دی آلدئید..... ۴۷
- جدول (۲-۳) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس  $ZnL^1Cl_2 \cdot 0.5H_2O$ ..... ۴۹
- جدول (۳-۳) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس  $ZnL^1(NO_3)_2$ ..... ۵۱
- جدول (۴-۳) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس  $ZnL^1(ClO_4)_2$ ..... ۵۲
- جدول (۵-۳) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس  $Zn_2L^2Cl_3 \cdot 2.5H_2O$ ..... ۵۴
- جدول (۶-۳) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس  $[Zn_2L^2(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot CH_3OH$ ..... ۵۶
- جدول (۷-۳) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس  $Zn_2L^2(ClO_4)_3$ ..... ۵۸
- جدول (۸-۳) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس  $ZnL^3Cl_2$ ..... ۶۰
- جدول (۹-۳) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس  $ZnL^3(NO_3)_2$ ..... ۶۲

- جدول (۱۰-۳) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس  $ZnL^3(ClO_4)_2$  ..... ۶۴
- جدول (۱۱-۳) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس  $Zn_2L^4Cl_3 \cdot 1-BuOH$  ..... ۶۶
- جدول (۱۲-۳) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس  $[Zn_2L^4(NO_3)_3]$  ..... ۶۸
- جدول (۱۳-۳) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس  $Zn_2L^4(ClO_4)_3$  ..... ۷۰
- جدول (۱۴-۳) هدایت مولی کمپلکس ها در حلال متانول ..... ۷۲
- جدول (۱۵-۳) نتایج طیف های الکترونی کمپلکس ها در حلال متانول ( $\lambda_{max}$ ) ..... ۷۳
- جدول (۱۶-۳) نتایج و داده های کریستالوگرافی کمپلکس  
 $[Zn_2L^2(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot CH_3OH$  ..... ۷۷
- جدول (۱۷-۳) اندازه طول پیوندها ( $\text{\AA}$ ) حول اتم مرکزی در کمپلکس ..... ۸۰
- جدول (۱۸-۳) اندازه زوایه پیوندها ( $^\circ$ ) حول اتم مرکزی در کمپلکس ..... ۸۰
- جدول (۱۹-۳) پیوندهای هیدروژنی موجود در ساختار کمپلکس ..... ۸۱
- جدول (۲۰-۳) نتایج و داده های کریستالوگرافی کمپلکس  $[Zn_2L^4(NO_3)_3]$  ..... ۸۵
- جدول (۲۱-۳) اندازه طول پیوندها ( $\text{\AA}$ ) حول اتم مرکزی در کمپلکس ..... ۸۸
- جدول (۲۲-۳) اندازه زوایه پیوندها ( $^\circ$ ) حول اتم مرکزی در کمپلکس ..... ۸۸
- جدول (۲۳-۳) پیوندهای هیدروژنی موجود در ساختار کمپلکس ..... ۸۹

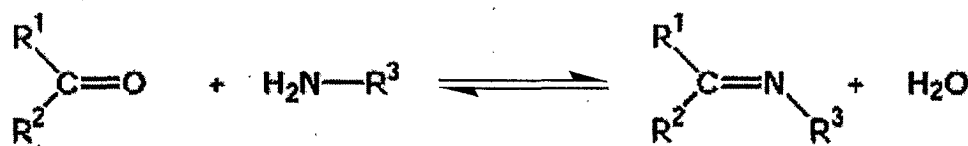


# فصل اول

بررسی منابع

## ۱-۱ تاریخچه و کشف

از واکنش تراکمی آلدهید یا کتون با آمین نوع اول، ایمین ها ساخته می شوند؛ این واکنش با آزاد شدن یک ملکول آب همراه است (شمای ۱-۱). اگر آمین به کار رفته برای این واکنش، آمونیاک باشد ( $R^3=H$ )، در این صورت ایمین به دست آمده ناپایدار است. در حالی که هرگاه آمین به کار رفته برای این واکنش، یک آمین آروماتیک باشد، در این حالت محصول ایمینی بسیار پایدار و قابل جداسازی است. ترکیبات کربونیلی نیز نسبت به آمین ها واکنش پذیری متفاوتی از خود نشان می دهند؛ بعضی از آنها سریعاً وارد واکنش می شوند و تولید ترکیبات پایدار می کنند و تعادل



$R^1, R^2, R^3 = H, \text{ alkyl or aryl}$

(شمای ۱-۱) واکنش تراکمی گروه کربونیل با آمین نوع اول

را به سمت رفت جابه جا می کنند؛ برخی دیگر واکنش شان کند بوده و برای پیش برد واکنش باید آب را از محیط عمل خارج کرد؛ تا تعادل به سمت رفت جابه جا گردد [۱]. این نوع ترکیبات که دارای گروه آرومتین ( $RC=N-$ ) در ساختار خود هستند، شیف باز نامیده می شوند. اتم نیتروژن در ساختار شیف بازها دارای یک جفت الکترون غیر پیوندی است؛ و می تواند به عنوان یک باز لوئیس عمل کند؛ و با یون های فلزات واسطه تشکیل کمپلکس دهد. ترکیب شیف باز برای اولین بار در سال ۱۸۴۰ از واکنش استات مس (II) با سالیسیل آلدهید و آمین، توسط اتلینگ<sup>۱</sup>، سنتز شد محصول این واکنش ترکیب جامد سبز تیره ای بود که

بنام بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) نامگذاری شد. در سال ۱۸۶۹، شیف<sup>۲</sup>، مشتقات آریل و فنیل این ترکیب را، سنتز کرد؛ او ثابت کرد که نسبت استوکیومتری فلز به لیگاند ۲:۱ است؛ در این کار، شیف روش سنتزی مهم تهیهی کمپلکس های فلزی سالیسیل آلدهید با آمین های نوع اول را، کشف کرد و به همین ترتیب کمپلکس های دیگری از تراکم اوهره با سالیسیل آلدهید، بدست آورد. در سال ۱۸۹۹، دلپین<sup>۳</sup> کمپلکس های دیگری از همین نوع را با (بنزیل و متیل R) در حلال الکل تهیه و استوکیومتری ۲:۱ (نسبت استوکیومتری فلز به لیگاند) را در ساختار آنها بدست آورد. بعد از یک دوره نسبتاً غیر فعال، تهیه کمپلکس های شیف باز توسط پفیفر<sup>۴</sup> و همکارانش در سال ۱۹۳۱، مجدداً آغاز شد. در همین سال دا بسکی<sup>۵</sup> و سوکول<sup>۶</sup> کمپلکس های [N و N- بیس (سالیسیلیدن) ائیلن دی آمینو] مس (II) و نیکل (II) را تهیه، جداسازی و شناسایی کردند. از سال ۱۹۳۱ تا ۱۹۴۲، پفیفر و همکارانش در یک سری مطالعات کلاسیک، انواع مختلفی از کمپلکس های شیف باز سالیسیل آلدهید و مشتقات آن را، تهیه و شناسایی کردند [۲]. در دو دهه اخیر انواع زیادی از شیف بازهای مشتق شده از سالیسیل آلدهید، سنتز و مورد مطالعه قرار گرفته اند [۳-۱۱]. تأثیر استخلافهای الکترون دهنده و الکترون کشنده و فعالیت شیمیایی سالیسیل آلدهید هنگام تشکیل شیف باز، و همچنین تأثیر آن بر رفتار الکترونی فلز مرکزی کمپلکس، از جمله مواردی است که در مطالعات بر آنها تأکید شده است [۱۲]. با وجود آنکه از کشف و سنتز شیف بازها بیش از یک قرن می گذرد؛ ولی بررسی منابع بیانگر این واقعیت است که تحقیقات در زمینه سنتز شیف بازهای جدید از نوع متقارن و نامتقارن و نیز بررسی خواص آنها از اوایل دهه هفتاد تاکنون از شدت بیشتری برخوردار بوده است.

۲- schiff  
 ۳- Delepine  
 ۴- Pfeiffer  
 ۵- Dubsky  
 ۶- Sokol

شیف بازها به طور وسیعی در شیمی کوئوردیناسیون به کار گرفته می شوند؛ چرا که سنتز آنها فوق العاده سریع و راحت صورت می گیرد و خصوصیات فضایی و الکترونی آنها قابل کنترل و تنظیم است و از طرف دیگر این لیگاند ها در حلال های متداول آلی، انحلال پذیرند [۱۳]. یکی دیگر از دلایل کاربرد وسیع این ترکیبات در شیمی کوئوردیناسیون، این است که لیگاند های شیف باز در حالت جامد، خصوصیات فوتوکرومیسم و ترموکرومیسم از خود نشان می دهند [۱۴]. از طرف دیگر، کمپلکس های شیف باز، کاربردهای بیولوژیکی گسترده ای دارند که از میان آنها می توان به کاربرد آنها در درمان سرطان، به عنوان آنتی باکتری، به عنوان آنتی ویروس و به عنوان آنتی قارچ، اشاره کرد [۱۵].

## ۱-۲ سنتز شیف بازها

واکنش بین ترکیب کربونیلی و آمین، معمولاً با رفلاکس آنها در یک حلال خشک (مانند اتانول) صورت می گیرد. آب حاصل از واکنش ممکن است باعث هیدرولیز شیف باز شود که این امر محدودیت زیادی ایجاد می کند در صورتی که شیف باز تشکیل شده اندکی ناپایدار باشد، بایستی آب حاصل از واکنش خارج گردد تا بتوان تعادل را به سمت رفت جا به جا کرد (شما ۱-۱).  
برای تعدادی از واکنش ها، جهت گیری واکنش گر ها نسبت به هم بسیار مهم است؛ تعدادی از این واکنش ها عبارتند است: واکنش افزایشی و  $SN_2$ . در سایر موارد جهت گیری واکنش گر ها، اهمیت چندانی ندارد؛ مانند: واکنش رادیکالی و  $SN_1$ . مکانیسم تشکیل ایمین در زیر آمده است (شما ۱-۲) [۱].