



دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

گروه علمی شیمی

**سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های نیکل (II) با
لیگاندهای باز شیف چهاردندانه متقارن مشتق از
۲و۲-دی‌متیل-۱و۳-پروپان دی‌آمین**

الهام پهلوانی

استاد راهنما:

دکتر هادی کارگر

استاد مشاور:

دکتر رضا کیا

تیر ماه ۱۳۹۰



الله أكبر
أحمد لله رب العالمين
الحمد لله رب العالمين
والصلاة والسلام على سيدنا محمد
آله وصحبه وسلم
هذا كتاب

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی‌شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی.

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است.

به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می‌گراید.

و به پاس محبت‌های بی‌دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند.

برادران خوبم

آنان که وجودشان موجب دلگرمی من است.

استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر کارگر

که با راهنمایی‌های خود راهگشای اینجانب بوده‌اند.

چکیده

در این تحقیق تعدادی لیگاندهای باز شیف چهاردندانه متقارن، مشتق از ۲،۲-دی‌متیل-۱،۳-پروپان‌دی‌آمین و سالیسیل‌آلدهیدی که در موقعیت پنج آن گروه‌های متوکسی، کلر، برم و متیل قرار دارد سنتز شد. سپس کمپلکس‌های نیکل (II) آنها سنتز گردید. برای شناسایی ترکیبات سنتز شده از روش‌های IR، UV-Vis، $^1\text{H NMR}$ و کریستالوگرافی X-ray استفاده شد. طیف‌های IR لیگاندها پیک‌های تیزی را در ناحیه 1629 و 1637 cm^{-1} نشان می‌دهند که به ارتعاش کششی گروه ایمینی مربوط می‌شوند و برای کمپلکس‌ها این پیک‌ها به سمت اعداد موجی پایین‌تر انتقال یافته که به دلیل کوئوردینه شدن لیگاندها به یون فلزی و کاهش فرکانس ارتعاشی گروه ایمینی است. طیف‌های UV-Vis پیک‌های مختلفی را نشان می‌دهد که به جهش‌های $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ حلقه‌های آروماتیک و پیوند دوگانه ایمینی مربوط می‌شوند. طیف‌های $^1\text{H NMR}$ نیز وجود هیدروژن‌های مختلف موجود در ترکیبات و سنتز موفق آنها را تأیید می‌کنند. همچنین ساختار تعدادی از لیگاندها و کمپلکس‌های آنها با کریستالوگرافی X-ray مورد تأیید قرار گرفت.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: مقدمه

۱	۱-۱- مقدمه
۶	۲-۱- سنتز کمپلکس‌های باز شیف
۶	۳-۱- انواع کمپلکس‌های باز شیف نیکل
۶	۱-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف دودندانه نیکل
۶	۱-۱-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه NN
۷	۲-۱-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه NO
۱۱	۲-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه نیکل
۱۱	۱-۲-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه N ₃
۱۱	۲-۲-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه N ₂ O
۱۳	۳-۲-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه NO ₂
۱۳	۴-۲-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه NOS
۱۴	۳-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه نیکل
۱۴	۱-۳-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₄
۱۵	۲-۳-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₃ O
۱۵	۳-۳-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₂ S ₂
۱۶	۴-۳-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₂ OS
۱۶	۵-۳-۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₂ O ₂
۲۳	۴-۱- اهمیت کمپلکس‌های باز شیف نیکل (II)
۲۴	۵-۱- نیکل

فصل دوم: بخش تجربی

۲۵	۲-۱- مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده
۲۶	۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
۲۶	۲-۲-۱- دستگاه X-ray
۲۶	۲-۲-۲- طیف‌سنج رزونانس مغناطیس هسته
۲۶	۲-۲-۳- طیف‌سنج زیر قرمز
۲۶	۲-۲-۴- طیف‌سنج مرئی-فرابنفش
۲۶	۲-۲-۵- دستگاه تعیین نقطه ذوب
۲۷	۲-۳- سنتز لیگاند H_2L^1
۲۸	۲-۴- سنتز کمپلکس NiL^1
۲۹	۲-۵- سنتز لیگاند H_2L^2
۳۰	۲-۶- سنتز کمپلکس NiL^2
۳۱	۲-۷- سنتز لیگاند H_2L^3
۳۲	۲-۸- سنتز کمپلکس NiL^3
۳۳	۲-۹- سنتز لیگاند H_2L^4
۳۴	۲-۱۰- سنتز کمپلکس NiL^4

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳۵	۳-۱- مقدمه
۳۶	۳-۲- سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^1
۳۶	۳-۲-۱- بررسی طیف IR لیگاند H_2L^1
۳۶	۳-۲-۲- بررسی طیف UV-Vis لیگاند H_2L^1
۳۷	۳-۲-۳- بررسی طیف 1H NMR لیگاند H_2L^1
۳۸	۳-۲-۴- بررسی ساختار بلوری لیگاند H_2L^1
۳۹	۳-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس NiL^1

۴۰	۱-۳-۳- NiL ¹ IR کمپلکس طیف بررسی
۴۰	۲-۳-۳- NiL ¹ UV-Vis کمپلکس طیف بررسی
۴۱	۳-۳-۳- NiL ¹ ¹ H NMR کمپلکس طیف بررسی
۴۲	۴-۳-۳- NiL ¹ ساختار بلوری کمپلکس بررسی
۴۴	۴-۳-۳- سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف H ₂ L ²
۴۴	۱-۴-۳- H ₂ L ² IR لیگاند طیف بررسی
۴۴	۲-۴-۳- H ₂ L ² UV-Vis لیگاند طیف بررسی
۴۵	۳-۴-۳- H ₂ L ² ¹ H NMR لیگاند طیف بررسی
۴۶	۴-۴-۳- H ₂ L ² ساختار بلوری لیگاند بررسی
۴۷	۵-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس NiL ²
۴۸	۱-۵-۳- NiL ² IR کمپلکس طیف بررسی
۴۸	۲-۵-۳- NiL ² UV-Vis کمپلکس طیف بررسی
۴۹	۳-۵-۳- NiL ² ¹ H NMR کمپلکس طیف بررسی
۵۰	۴-۵-۳- NiL ² ساختار بلوری کمپلکس بررسی
۵۱	۶-۳- سنتز و شناسایی لیگاند H ₂ L ³
۵۱	۱-۶-۳- H ₂ L ³ IR لیگاند طیف بررسی
۵۱	۲-۶-۳- H ₂ L ³ UV-Vis لیگاند طیف بررسی
۵۲	۳-۶-۳- H ₂ L ³ ¹ H NMR لیگاند طیف بررسی
۵۴	۴-۶-۳- H ₂ L ³ ساختار بلوری لیگاند بررسی
۵۵	۷-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس NiL ³
۵۶	۱-۷-۳- NiL ³ IR کمپلکس طیف بررسی
۵۶	۲-۷-۳- NiL ³ UV-Vis کمپلکس طیف بررسی
۵۷	۳-۷-۳- NiL ³ ¹ H NMR کمپلکس طیف بررسی
۵۸	۴-۷-۳- NiL ³ ساختار بلوری کمپلکس بررسی
۶۰	۸-۳- سنتز و شناسایی لیگاند H ₂ L ⁴
۶۰	۱-۸-۳- H ₂ L ⁴ IR لیگاند طیف بررسی

۶۰	۳-۸-۲- بررسی طیف UV-Vis لیگاند H_2L^4
۶۱	۳-۸-۳- بررسی طیف 1H NMR لیگاند H_2L^4
۶۲	۳-۹-۹- سنتز و شناسایی کمپلکس NiL^4
۶۲	۳-۹-۱- بررسی طیف IR کمپلکس NiL^4
۶۳	۳-۹-۲- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس NiL^4
۶۳	۳-۹-۳- بررسی طیف 1H NMR کمپلکس NiL^4
۶۴	۳-۱۰- نتیجه گیری

فصل چهارم: پیوست‌ها

۶۶	پیوست‌ها
۸۹	داده‌های کریستالوگرافی لیگاندها و کمپلکس‌های سنتز شده
۱۱۶	مراجع

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۳۶	جدول ۳-۱- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند H_2L^1
۳۸	جدول ۳-۲- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی لیگاند H_2L^1
۳۸	جدول ۳-۳- هندسه پیوندهای هیدروژنی در لیگاند H_2L^1
۳۹	جدول ۳-۴- داده‌های بلورشناسی لیگاند H_2L^1
۴۰	جدول ۳-۵- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم کمپلکس NiL^1
۴۲	جدول ۳-۶- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس NiL^1
۴۳	جدول ۳-۷- داده‌های بلورشناسی برای کمپلکس NiL^1
۴۴	جدول ۳-۸- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند H_2L^2
۴۶	جدول ۳-۹- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی لیگاند H_2L^2
۴۶	جدول ۳-۱۰- هندسه پیوندهای هیدروژنی در لیگاند H_2L^2
۴۷	جدول ۳-۱۱- داده‌های بلورشناسی برای لیگاند H_2L^2

۴۸	جدول ۳-۱۲- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم کمپلکس NiL^2
۵۰	جدول ۳-۱۳- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس NiL^2
۵۰	جدول ۳-۱۴- هندسه پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس NiL^2
۵۱	جدول ۳-۱۵- داده‌های بلورشناسی برای کمپلکس NiL^2
۵۲	جدول ۳-۱۶- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند H_2L^3
۵۴	جدول ۳-۱۷- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی لیگاند H_2L^3
۵۵	جدول ۳-۱۸- هندسه پیوندهای هیدروژنی در لیگاند H_2L^3
۵۵	جدول ۳-۱۹- داده‌های بلورشناسی لیگاند H_2L^3
۵۶	جدول ۳-۲۰- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم کمپلکس NiL^3
۵۸	جدول ۳-۲۱- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس NiL^3
۵۹	جدول ۳-۲۲- داده‌های بلورشناسی کمپلکس NiL^3
۶۰	جدول ۳-۲۳- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند H_2L^4
۶۳	جدول ۳-۲۴- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم کمپلکس NiL^4
۶۵	جدول ۳-۲۵- مقایسه فرکانس کششی لیگاندها و کمپلکس‌های آنها

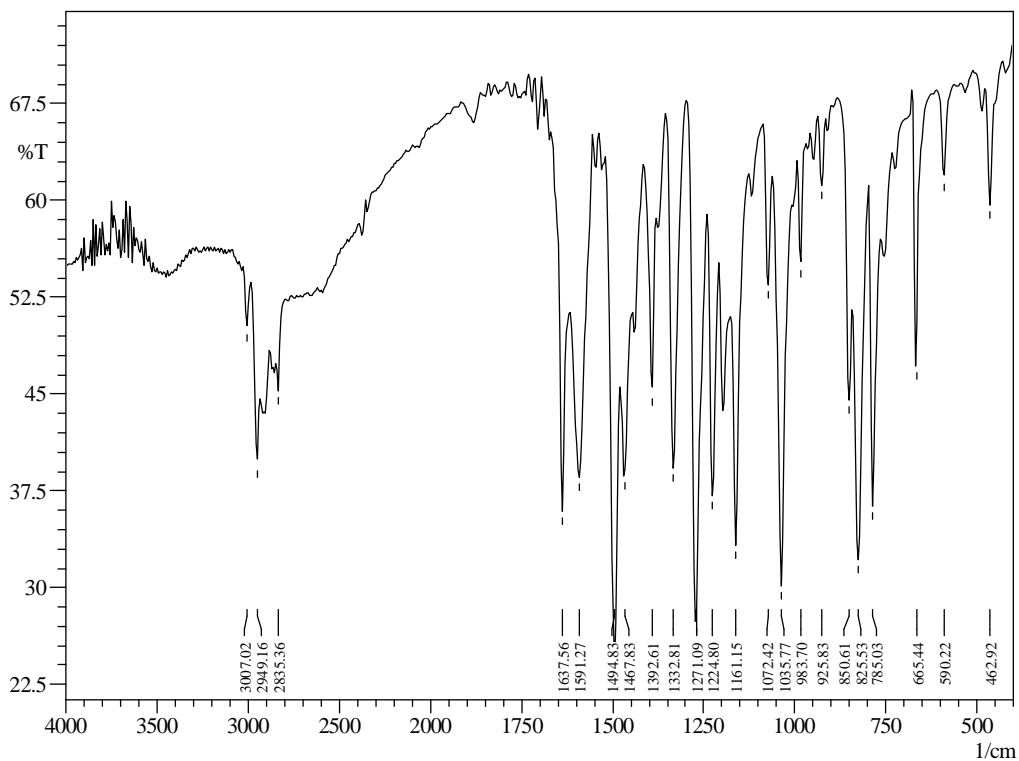
فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۴	شکل ۱-۱- مثالی از سنتز باز شیف متقارن
۲۷	شکل ۱-۲- سنتز لیگاند H_2L^1
۲۸	شکل ۲-۲- سنتز کمپلکس NiL^1
۲۹	شکل ۳-۲- سنتز لیگاند H_2L^2
۳۰	شکل ۴-۲- سنتز کمپلکس NiL^2
۳۱	شکل ۵-۲- سنتز لیگاند H_2L^3
۳۲	شکل ۶-۲- سنتز کمپلکس NiL^3
۳۳	شکل ۷-۲- سنتز لیگاند H_2L^4
۳۴	شکل ۸-۲- سنتز کمپلکس NiL^4

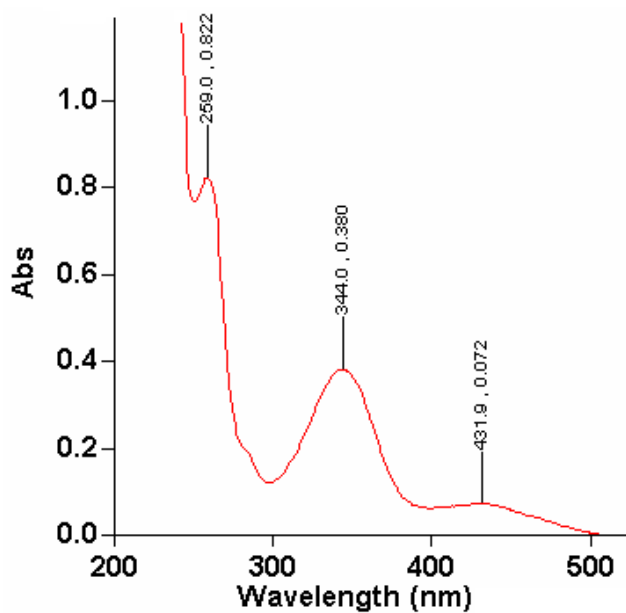
- شکل ۳-۱- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند H_2L^1 ۳۷
- شکل ۳-۲- نمایش محل جابجایی شیمیایی در کمپلکس NiL^1 ۴۱
- شکل ۳-۳- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند H_2L^2 ۴۵
- شکل ۳-۴- نمایش محل جابجایی شیمیایی در کمپلکس NiL^2 ۴۹
- شکل ۳-۵- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند H_2L^3 ۵۲
- شکل ۳-۶- نمایش محل جابجایی شیمیایی در کمپلکس NiL^3 ۵۷
- شکل ۳-۷- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند H_2L^4 ۶۱
- شکل ۳-۸- نمایش محل جابجایی شیمیایی در کمپلکس NiL^4 ۶۳
- شکل ۴-۱- طیف IR لیگاند H_2L^1 ۶۷
- شکل ۴-۲- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^1 در حلال متانول با غلظت 5×10^{-5} مولار ۶۷
- شکل ۴-۳-الف: طیف 1H NMR لیگاند H_2L^1 در حلال $CDCl_3$ ۶۸
- شکل ۴-۳-ب: طیف گسترده شده 1H NMR ناحیه آروماتیک لیگاند H_2L^1 در حلال $CDCl_3$ ۶۸
- شکل ۴-۴- نمودار ORTEP لیگاند H_2L^1 ۶۹
- شکل ۴-۵- نمودار انباشتگی لیگاند H_2L^1 ۶۹
- شکل ۴-۶- طیف IR کمپلکس NiL^1 ۷۰
- شکل ۴-۷- طیف UV-Vis کمپلکس NiL^1 در حلال متانول با غلظت‌های مختلف ۷۰
- شکل ۴-۸- طیف 1H NMR کمپلکس NiL^1 در حلال $CDCl_3$ ۷۱
- شکل ۴-۹- نمودار ORTEP کمپلکس NiL^1 ۷۲
- شکل ۴-۱۰- نمودار انباشتگی کمپلکس NiL^1 ۷۲
- شکل ۴-۱۱- طیف IR لیگاند H_2L^2 ۷۳
- شکل ۴-۱۲- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^2 در حلال متانول با غلظت 4×10^{-5} مولار ۷۳
- شکل ۴-۱۳-الف: طیف 1H NMR لیگاند H_2L^2 در حلال $CDCl_3$ ۷۴
- شکل ۴-۱۳-ب: طیف گسترده شده 1H NMR ناحیه آروماتیک لیگاند H_2L^2 در حلال $CDCl_3$ ۷۴
- شکل ۴-۱۴- نمودار ORTEP لیگاند H_2L^2 ۷۵

- ۷۵ شکل ۴-۱۵- نمودار انباشتگی لیگاند H_2L^2
- ۷۶ شکل ۴-۱۶- طیف IR کمپلکس NiL^2
- ۷۶ شکل ۴-۱۷- طیف UV-Vis کمپلکس NiL^2 در حلال متانول با غلظت‌های مختلف
- ۷۷ شکل ۴-۱۸- طیف 1H NMR کمپلکس NiL^2 در حلال $CDCl_3$
- ۷۸ شکل ۴-۱۹- نمودار ORTEP کمپلکس NiL^2
- ۷۸ شکل ۴-۲۰- نمودار انباشتگی کمپلکس NiL^2
- ۷۹ شکل ۴-۲۱- طیف IR لیگاند H_2L^3
- ۷۹ شکل ۴-۲۲- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^3 در حلال متانول با غلظت 5×10^{-5} مولار
- ۸۰ شکل ۴-۲۳- الف: طیف 1H NMR لیگاند H_2L^3 در حلال $CDCl_3$
- ۸۰ شکل ۴-۲۳- ب: طیف گسترده شده 1H NMR ناحیه آروماتیک لیگاند H_2L^3 در حلال $CDCl_3$
- ۸۱ شکل ۴-۲۴- نمودار ORTEP لیگاند H_2L^3
- ۸۱ شکل ۴-۲۵- نمودار انباشتگی لیگاند H_2L^3
- ۸۲ شکل ۴-۲۶- طیف IR کمپلکس NiL^3
- ۸۲ شکل ۴-۲۷- طیف UV-Vis کمپلکس NiL^3 در حلال متانول با غلظت‌های مختلف
- ۸۳ شکل ۴-۲۸- طیف 1H NMR کمپلکس NiL^3 در حلال $CDCl_3$
- ۸۴ شکل ۴-۲۹- نمودار ORTEP کمپلکس NiL^3
- ۸۴ شکل ۴-۳۰- نمودار انباشتگی کمپلکس NiL^3
- ۸۵ شکل ۴-۳۱- طیف IR لیگاند H_2L^4
- ۸۵ شکل ۴-۳۲- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^4 در حلال متانول با غلظت 2×10^{-5} مولار
- ۸۶ شکل ۴-۳۳- الف: طیف 1H NMR لیگاند H_2L^4 در حلال $CDCl_3$
- ۸۶ شکل ۴-۳۳- ب: طیف گسترده شده 1H NMR ناحیه آروماتیک لیگاند H_2L^4 در حلال $CDCl_3$
- ۸۷ شکل ۴-۳۴- طیف IR کمپلکس NiL^4
- ۸۷ شکل ۴-۳۵- طیف UV-Vis کمپلکس NiL^4 در حلال متانول با غلظت‌های مختلف
- ۸۸ شکل ۴-۳۶- طیف 1H NMR کمپلکس NiL^4 در حلال $CDCl_3$

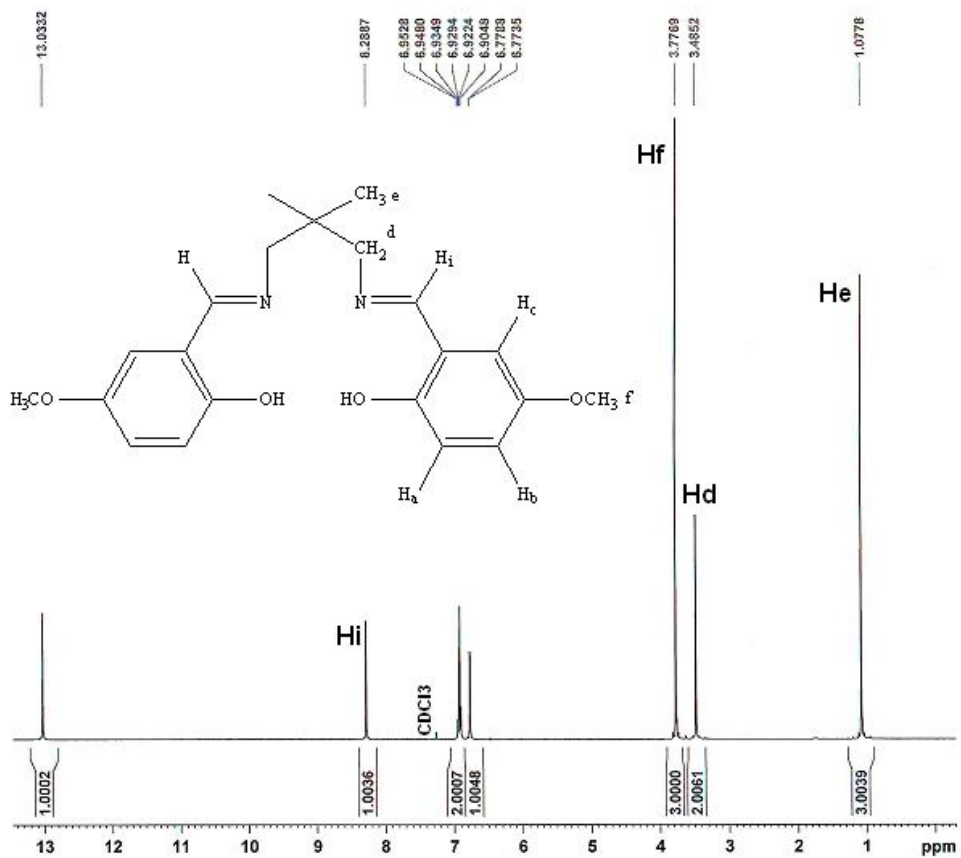
فصل چهارم: پیوست‌ها



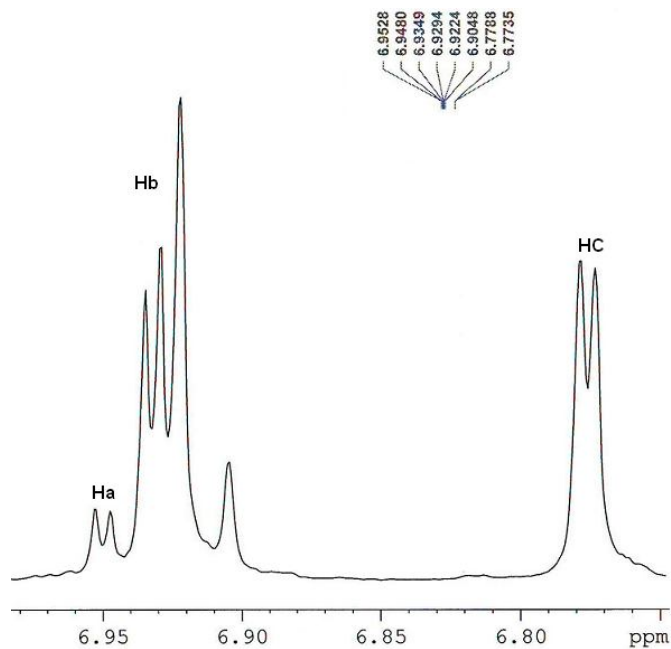
شکل ۴-۱: طیف IR لیگاند H_2L^1



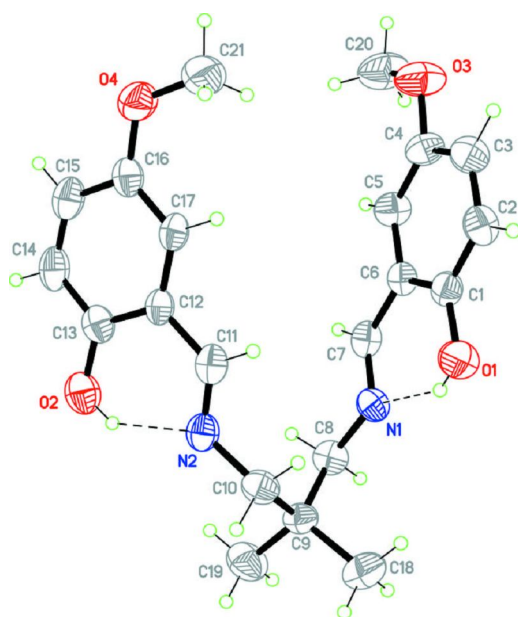
شکل ۴-۲: طیف UV-Vis لیگاند H_2L^1 در حلال متانول با غلظت 5×10^{-5} مولار



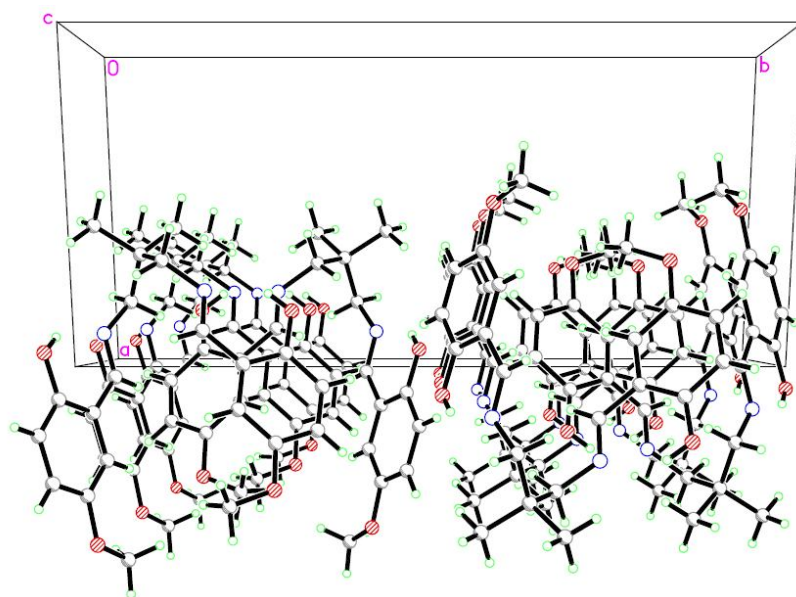
شکل ۴-۳-الف: طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند H_2L^1 در حلال CDCl_3



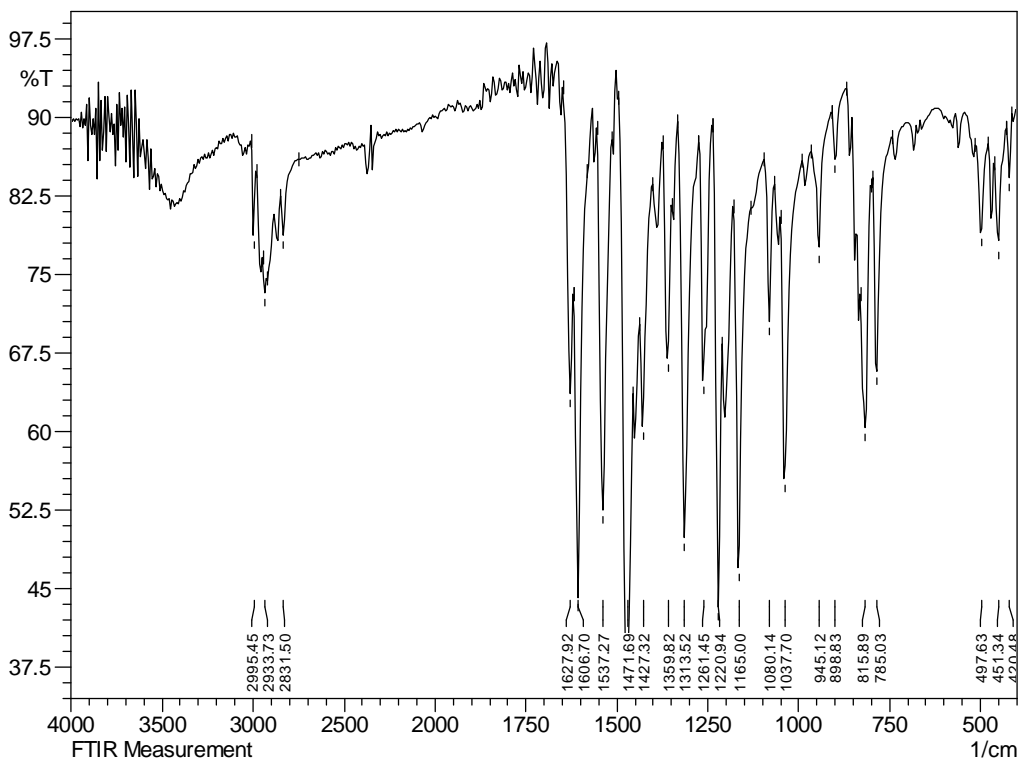
شکل ۴-۳-ب: طیف گسترده شده $^1\text{H NMR}$ ناحیه آروماتیک لیگاند H_2L^1 در حلال CDCl_3



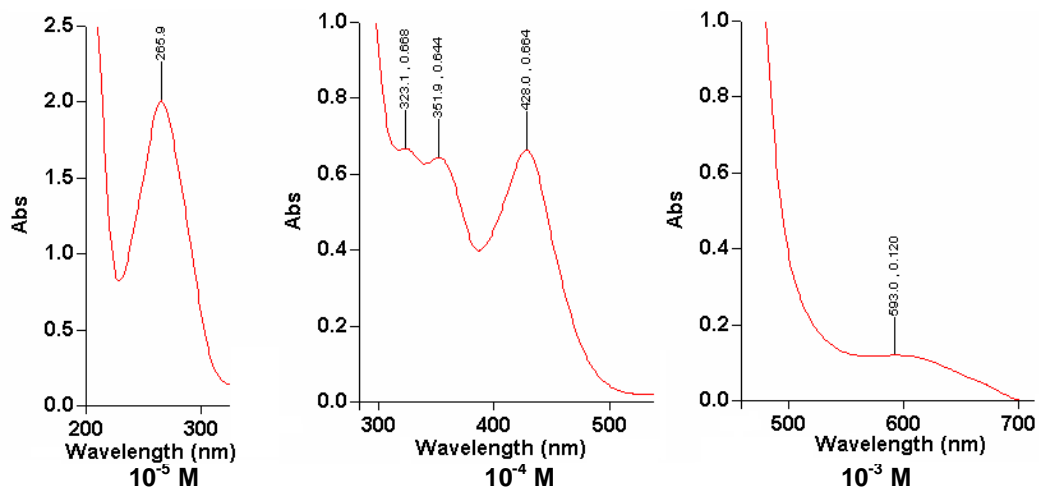
شکل ۴-۴: نمودار ORTEP لیگاند H_2L^1



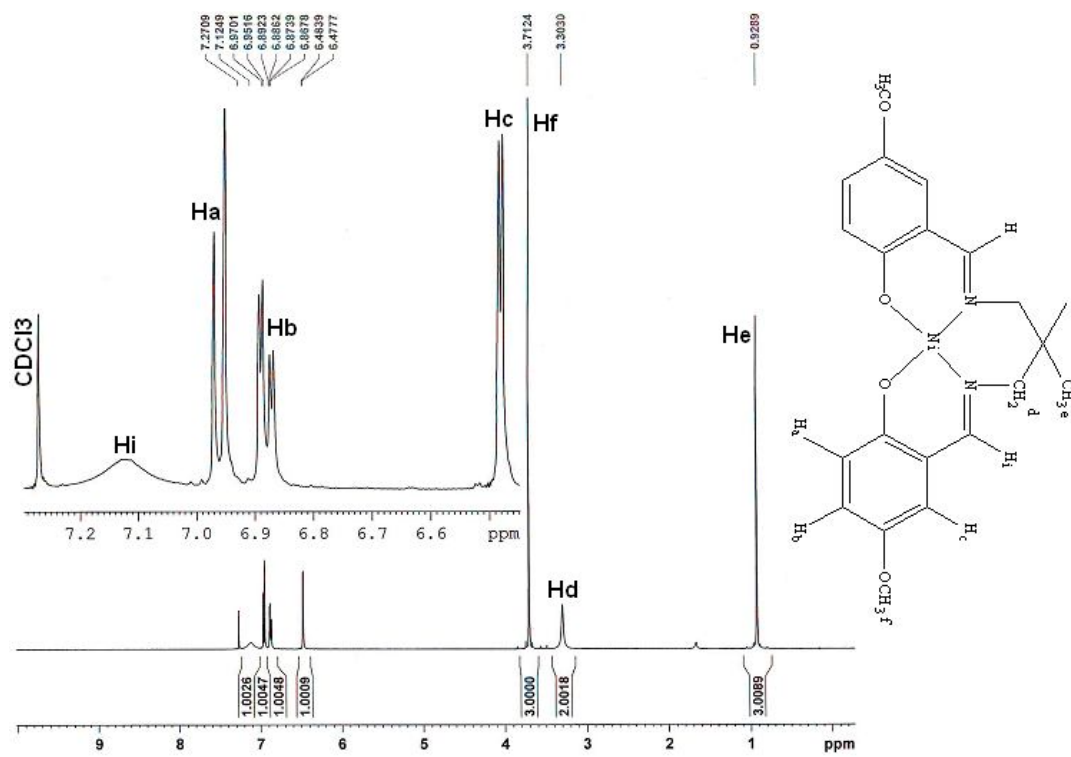
شکل ۴-۵: نمودار انباشتگی لیگاند H_2L^1



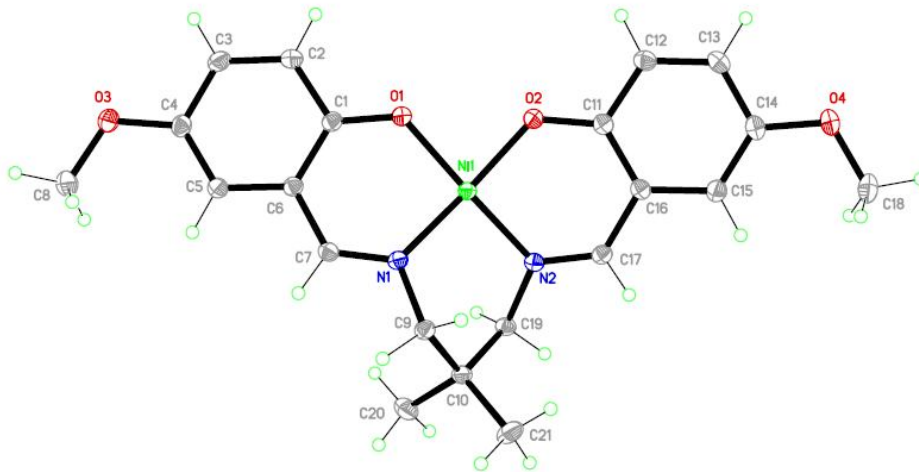
شکل ۴-۶: طیف IR کمپلکس NiL¹



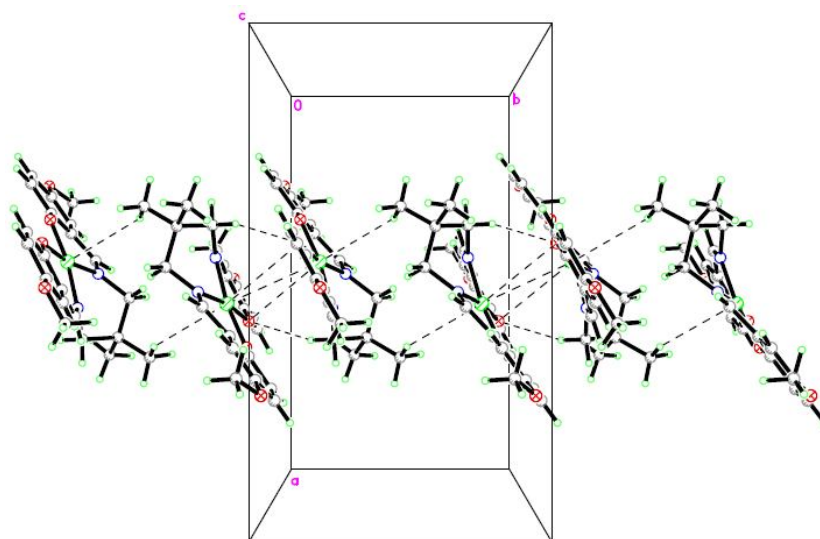
شکل ۴-۷: طیف UV-Vis کمپلکس NiL¹ در حلال متانول با غلظت‌های مختلف



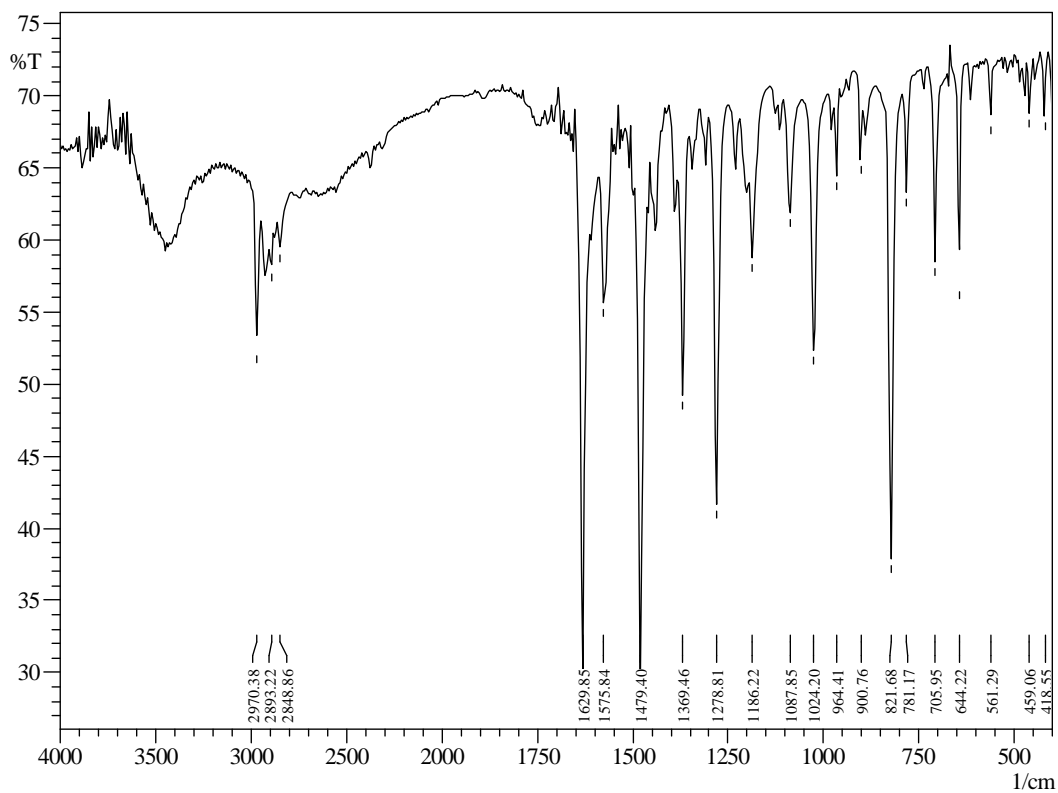
شکل ۴-۸: طیف ^1H NMR کمپلکس NiL^1 در حلال CDCl_3



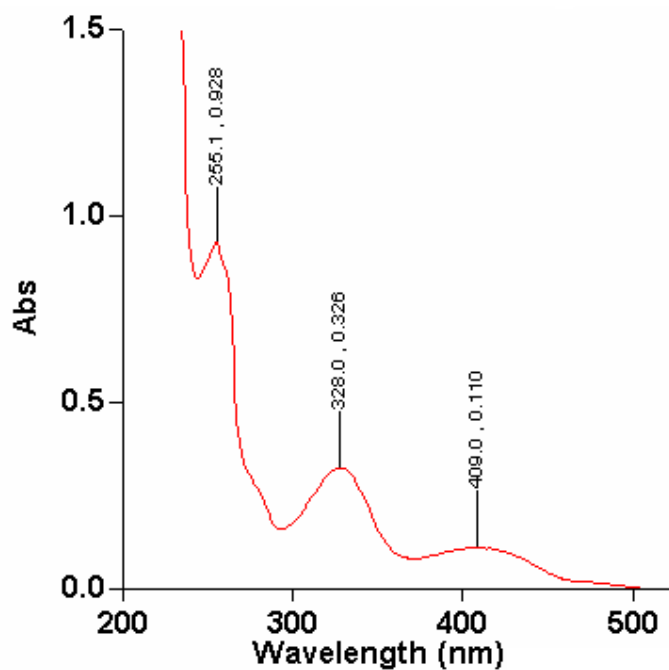
شکل ۴-۹: نمودار ORTEP کمپلکس NiL^1



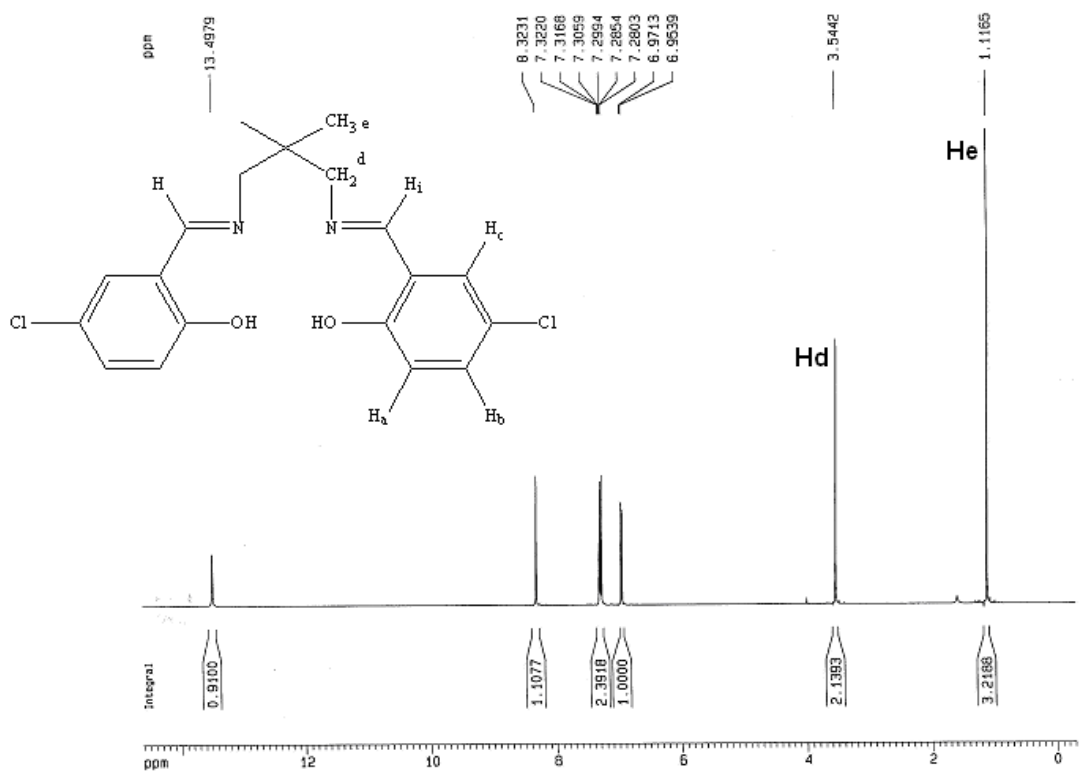
شکل ۴-۱۰: نمودار انباشتگی کمپلکس NiL^1



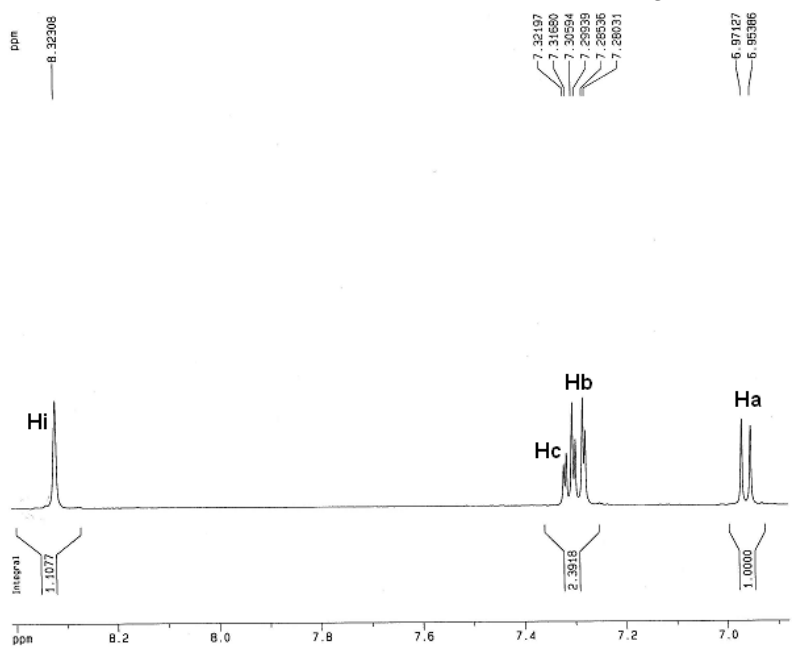
شکل ۴-۱۱: طیف IR لیگاند H_2L^2



شکل ۴-۱۲: طیف UV-Vis لیگاند H_2L^2 در حلال متانول با غلظت 4×10^{-5} مولار



شکل ۴-۱۳-الف: طیف ¹H NMR لیگاند H₂L² در حلال CDCl₃



شکل ۴-۱۳-ب: طیف گسترده شده ¹H NMR ناحیه آروماتیک لیگاند H₂L² در حلال CDCl₃