



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
أحمد لله رب العالمين  
والصلاة والسلام  
على سيدنا محمد  
الطيب الطاهر  
وأئمة الهدى  
عليهم السلام  
فلا إله إلا الله



**دانشگاه الزهراء (س)**

دانشکده علوم پایه

**پایان نامه**

**جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد**

رشته شیمی معدنی

**عنوان**

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های فلزی با لیگاند های باز شیف چهار دندانه نامتقارن

**استاد راهنما**

خانم دکتر مریم لشنی زادگان

**استاد مشاور**

دکتر سعید دهقان پور

**دانشجو**

مهرناز خسروی کوچکسرایي

کلید درمآورد های ناشی از تحقیق متعلق به دانشگاه الزهراء (س) می باشد.



بسمه تعالی

تاریخ:

شماره:

### صورت جلسه ی دفاع از پایان نامه ی کارشناسی ارشد

(نسخه تحصیلات تکمیلی  نسخه پرونده دانشجو  نسخه مالی )

نام و نام خانوادگی دانشجو: مهرناز خسروی کوچکسرای شماره دانشجویی: ۸۸۱۳۴۸۰۰۴ نام رشته: شیمی معدنی

شماره درس: پایان نامه: تعداد کل واحد پایان نامه: ۶ واحد

عنوان پایان نامه: سنتز و شناسایی کمپلکس های فلزی با لیگاند چهاردندانه نامتقارن بازشیف

تاریخ دفاع از پایان نامه: ۱۳۹۰/۱۲/۱۰

نتیجه نهایی دفاع: قبول  مردود

نمره درس پایان نامه: (به عدد) ۱۹.۵ عالی  بسیار خوب  خوب

اعضای هیات داوری پایان نامه:

نام و نام خانوادگی	سمت	امضا
خانم دکتر مریم لشنی زادگان	استاد راهنما	
آقای دکتر سعید دهقانپور	استاد مشاور	
خانم دکتر منصوره زاهدی	داور داخل	
آقای دکتر سعید رعیتی	داور خارج	

نام و نام خانوادگی رئیس یا مدیر تحصیلات تکمیلی دانشکده

امضا

نام و نام خانوادگی مدیر گروه

امضا

بر پایه مصوبه شورای تحصیلات تکمیلی دانشگاه مورخ ۸۹/۲/۲۵ دانشجو تا دو ماه بعد از تاریخ دفاع (۹۰/۱۲/۱۰) باید پایان نامه تصحیح و صحافی شده خود را تحویل دهد، در غیر این صورت از نمره دفاعیه او یک نمره کسر خواهد شد.

امضای کارشناس تحصیلات تکمیلی دانشگاه

تاریخ تحویل پایان نامه .....

امضای مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه

نمره نهایی پس از اعمال مصوبه فوق .....

تقدیرم به:

والدین عزیزم که دعای خیرشان باعث موفقیت من بوده است.

## بارپاس فراوان از:

استادار جبرئیل محمد گلستانه زادگان که تمام آموخته‌های خود در این پروژه

را بدون ایشان به‌تم و بارها به‌نامی‌های بی‌دریغ و دل‌وزانه خود مرا در انجام این کاریاری نیز وند.

و از جناب دکتر محمد قانزور استاده شاور من در این پروژه و وند و از راه‌نامی‌های ایشان بهره‌بردم.

دکتر محمد عیانی چنانچه عنوان داور خارجی و همه‌چیزین سرکار خانم دکتر زاهدی به عنوان داور داخلی

که زحمت مطالعه و داوری این پایان‌نامه را تقبل کردند کمال تشکر را دارم.

## چکیده

کمپلکس های باز شیف چهار دندانه نامتقارن حاوی اتم های دهنده  $N_3O$  با فلزات نیکل، روی و مس سنتز شدند. در تهیه این کمپلکس ها از تراکم فنیلن دی آمین با کتون های ۲-هیدروکسی استوفنون و ۱-هیدروکسی ۲-استونفتون به ترتیب نیم واحدهای N- (۲- هیدروکسی استوفنون) - ۱- آمینو - ۲- فنیلن ایمین (HL) و N- (۱- هیدروکسی ۲- استونفتون) - ۱- آمینو - ۲- فنیلن ایمین (HL) تهیه شدند. در مرحله بعد از واکنش الگو سازی HL با نمکهای نیکل، روی و مس و افزایش ۲- پیریدین کربوکسیل آلدهید کمپلکس های  $Zn$ ،  $M=Ni$ ،  $[NiL^1]NO_3$  و  $[CuL^1]ClO_4$  با افزایش پیرول ۲- کربالدهید کمپلکس های  $Cu$ ،  $M=Ni$ ،  $ML^2$  سنتز شدند.

همچنین از واکنش  $HL^1$  با نمک های نیکل، روی و مس و افزایش ۲-پیریدین کربوکسیل آلدهید کمپلکسهای  $Zn$ ،  $M=Ni$ ،  $[NiL^3]NO_3$  و  $[CuL^3]ClO_4$  و یا افزایش پیرول ۲- کربالدهید کمپلکس های  $M=Ni$ ،  $Zn$ ،  $Cu$ ،  $ML^4$  سنتز شدند.

لیگاند باز شیف  $H_2L$  از تراکم ۴- بنزوسالیسیل آلدهید با نیم واحد  $HL^1$  تهیه، و از واکنش لیگاند  $H_2L$  با نمک مس، کمپلکس  $CuL$  سنتز شد.

لیگاندهای نیم واحد، لیگاند  $H_2L$ ، کمپلکس های مربوط به آنها توسط روش هایی از قبیل طیف بینی IR، UV-VIS شناسایی شدند و همچنین برای شناسایی لیگاند  $H_2L$ ، کمپلکس های  $NiL^2$  و  $ZnL^4$  از طیف سنجی  $^1HNMR$  نیز استفاده شد.

خاصیت فلوئورسانس لیگاندهای نیم واحد، لیگاند  $H_2L$  و کمپلکس های مربوط به آنها در حالت محلول و جامد مورد بررسی قرار گرفت.

# فهرست

صفحه

عنوان

## فصل اول: مقدمه

۱-۱	تعریف باز شیف	۱
۲-۱	سنتز باز شیفها	۲
۳-۱	انواع باز شیفها	۴
۱-۳-۱	باز شیفهای تک دندانهای	۴
۲-۳-۱	باز شیفهای دو دندانهای	۴
۳-۳-۱	باز شیفهای سه دندانهای	۵
۴-۳-۱	باز شیفهای چهار دندانهای	۶
۵-۳-۱	باز شیفهای پنج دندانهای	۷
۶-۳-۱	باز شیفهای شش دندانهای	۸
۷-۳-۱	باز شیفهای هفت دندانهای	۸
۴-۱	کاربردهای ترکیبات باز شیفها	۹
۱-۴-۱	فعالیت کاتالیزگری	۹
۲-۴-۱	فعالیت‌های زیستی	۱۰
۱-۲-۴-۱	ضد باکتری	۱۰
۲-۲-۴-۱	ضد قارچ	۱۱
۳-۲-۴-۱	ضد مالاریا	۱۱
۴-۲-۴-۱	ضد ویروس	۱۲
۵-۲-۴-۱	ضد سرطان	۱۲
۶-۲-۴-۱	تنظیم کننده رشد گیاهان	۱۴
۳-۴-۱	ضد خوردگی	۱۴
۵-۱	تعریف لومینسانس	۱۷
۶-۱	تاریخچه لومینسانس	۱۷
۷-۱	انواع مختلف لومینسانس	۱۸



- ۸-۱ عوامل مؤثر بر شدت فلوتورسانس ..... ۲۰
- ۱-۸-۱ اثر ساختاری ..... ۲۰
- ۲-۸-۱ اثر صلبی ساختار ..... ۲۱
- ۳-۸-۱ اثر دما و حلال ..... ۲۱
- ۴-۸-۱ اثر pH ..... ۲۱
- ۹-۱ کاربرد باز شیف‌ها با خاصیت فلوتورسانس ..... ۲۲
- ۱-۹-۱ کاربرد باز شیف‌ها با خاصیت فلوتورسانس در شیمی سنسورها ..... ۲۲
- ۱۰-۱ ترکیبات آزو ..... ۲۴
- ۱-۱۰-۱ کاربرد ترکیبات آزو ..... ۲۴
- ۲-۱۰-۱ آزوباز شیف‌ها ..... ۲۵
- ۳-۱۰-۱ سنتز آزوباز شیف‌ها ..... ۲۵
- ۴-۱۰-۱ کاربرد ترکیبات آزو باز شیف‌ها ..... ۲۵

#### فصل دوم : بخش تجربی

- ۱-۲ مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در اندازه‌گیری ..... ۲۸
- ۲-۲ مواد مورد استفاده ..... ۲۸
- ۳-۲ حلال‌های مورد استفاده ..... ۲۹
- ۴-۲ سنتز نیم واحد لیگاند HL ..... ۲۹
- ۵-۲ سنتز کمپلکس‌ها به روش الگوسازی با استفاده از نیم واحد HL ..... ۳۰
- ۱-۵-۲ سنتز کمپلکس  $[NiL^1]NO_3$  ..... ۳۰
- ۲-۵-۲ سنتز کمپلکس  $[ZnL^1]NO_3$  ..... ۳۱
- ۳-۵-۲ سنتز کمپلکس  $[CuL^1]ClO_4$  ..... ۳۱
- ۴-۵-۲ سنتز کمپلکس  $NiL^2$  ..... ۳۲
- ۵-۵-۲ سنتز کمپلکس  $ZnL^2$  ..... ۳۳
- ۶-۵-۲ سنتز کمپلکس  $CuL^2$  ..... ۳۳
- ۶-۲ سنتز نیم واحد لیگاند HL ..... ۳۴
- ۷-۲ سنتز کمپلکس‌ها به روش الگوسازی با استفاده از نیم واحد لیگاند HL ..... ۳۵
- ۱-۷-۲ سنتز کمپلکس  $[NiL^3]NO_3$  ..... ۳۵
- ۲-۷-۲ سنتز کمپلکس  $[ZnL^3]NO_3$  ..... ۳۶

۳۷	.....[CuL <sup>۳</sup> ]ClO <sub>۴</sub> سنتز کمپلکس
۳۸	.....NiL <sup>۴</sup> سنتز کمپلکس
۳۸	.....ZnL <sup>۴</sup> سنتز کمپلکس
۳۹	.....CuL <sup>۴</sup> سنتز کمپلکس
۴۰	.....۴- سنتز بنزو سالیسیل آلدهید
۴۰	.....H <sub>۲</sub> L سنتز لیگاند
۴۱	.....۱۰-۲ سنتز کمپلکس از واکنش مستقیم لیگاند با نمک فلزی
۴۱	.....۱-۱۰-۲ سنتز کمپلکس CuL

### فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۴۴	.....۱-۳ مسیر سنتز کمپلکس ها
۴۷	.....۲-۳ سنتز نیم واحد لیگاندها
۴۸	.....۳-۳ سنتز کمپلکس ها به روش الگوسازی
۴۸	.....۱-۳-۳ کمپلکس های [CuL <sup>۱</sup> ]ClO <sub>۴</sub> و [ML <sup>۱</sup> ]NO <sub>۳</sub> , M = Ni, Zn
۵۲	.....۲-۳-۳ سنتز کمپلکس های CuL <sup>۲</sup> , NiL <sup>۲</sup>
۵۴	.....۳-۳-۳ سنتز کمپلکس های [CuL <sup>۳</sup> ]ClO <sub>۴</sub> و [ML <sup>۳</sup> ]NO <sub>۳</sub> , M = Ni, Zn
۵۶	.....۴-۳-۳ سنتز کمپلکس های NiL <sup>۴</sup> , ZnL <sup>۴</sup> , CuL <sup>۴</sup>
۵۹	.....۴-۳ سنتز لیگاند H <sub>۲</sub> L
۶۰	.....۵-۳ سنتز کمپلکس ها به روش مستقیم لیگاند با نمک فلزی
۶۰	.....۱-۵-۳ سنتز کمپلکس CuL
۶۴	.....۶-۳ بررسی خاصیت فلوتورسانس نیم واحد لیگاندهای HL' و HL
۶۶	.....۷-۳ بررسی خاصیت فلوتورسانس کمپلکس های [CuL <sup>۱</sup> ]ClO <sub>۴</sub> و [ML <sup>۱</sup> ]NO <sub>۳</sub> , M=Zn, Ni
۶۸	.....۸-۳ بررسی خاصیت فلوتورسانس کمپلکس های CuL <sup>۲</sup> و NiL <sup>۲</sup>
۷۲	.....۹-۳ بررسی خاصیت فلوتورسانس کمپلکس های [CuL <sup>۳</sup> ]ClO <sub>۴</sub> و [ML <sup>۳</sup> ]NO <sub>۳</sub> , M=Ni, Zn
۷۵	.....۱۰-۳ بررسی خاصیت فلوتورسانس کمپلکس های NiL <sup>۴</sup> , ZnL <sup>۴</sup> , CuL <sup>۴</sup>
۸۰	.....۱۱-۳ بررسی خاصیت فلوتورسانس لیگاند H <sub>۲</sub> L در حالت جامد و محلول
۸۲	.....۱۲-۳ بررسی خاصیت فلوتورسانس CuL در حالت محلول و جامد
۸۳	.....۱-۱۲-۳ بررسی خاصیت فلوتورسانس کمپلکس CuL با لیگاند H <sub>۲</sub> L در حالت محلول
۸۵	.....خلاصه نتیجه گیری

فهرست منابع ..... ۱۰۵

پیوست ..... ۸۷

## فهرست شکل‌ها

شکل	صفحه
شکل ۱-۱ تعدادی از بازشیف‌های طبیعی (۱) و سنتزی (۲)، (۳).....	۲
شکل ۲-۱ ساختار یک کمپلکس باز شیف تک دندانهای.....	۴
شکل ۳-۱ یک لیگاند دودندانهای.....	۴
شکل ۴-۱ تعدادی از بازشیف‌های چهار دندانه.....	۶
شکل ۵-۱ تعدادی از بازشیف‌های متقارن و نامتقارن.....	۷
شکل ۶-۱ ساختار یک لیگاند باز شیف شش دندانه‌ای.....	۸
شکل ۷-۱ ساختار یک لیگاند باز شیف هفت دندانه‌ای.....	۹
شکل ۸-۱ ساختار کمپلکس نیکل (II) دارای فعالیت ضدباکتری.....	۱۰
شکل ۹-۱ باز شیف‌های ضد قارچ.....	۱۱
شکل ۱۰-۱ باز شیف ضد مالاریا.....	۱۱
شکل ۱۱-۱ باز شیف‌های ضد ویروس.....	۱۲
شکل ۱۲-۱ ترکیباتی از نوع $PtL_2X_2$ .....	۱۳
شکل ۱۳-۱ نحوه اتصال سیس پلاتین به پروتئین.....	۱۳
شکل ۱۴-۱ ترکیباتی با خاصیت ضد سرطان.....	۱۴
شکل ۱۵-۱ تعدادی از ترکیبات باز شیف چنددندانهای با خاصیت ضدخوردگی.....	۱۶
شکل ۱۶-۱ نمودار چابلونسکی.....	۱۹
شکل ۱۷-۱ مراحل سنتز CBS.....	۲۳
شکل ۱۸-۱ متیل اورانژ، یک شناساگر اسید - باز.....	۲۴
شکل ۱۹-۱ ساختار آزو باز شیف با خواص نوری غیرخطی مرتبه دو.....	۲۶
شکل ۲۰-۱ لیگاند هتروسیکل شش دندانه.....	۲۶

## شکل طیف‌ها

شکل ۱-۲ طیف IR نیم واحد لیگاند HL.....	۲۹
شکل ۱-۲ طیف UV-VIS نیم واحد لیگاند HL.....	۲۹
شکل ۲-۲ طیف IR کمپلکس $[NiL^1]NO_3$ .....	۳۰

۳۰	شکل ۲-۲ طیف UV-VIS کمپلکس $[\text{NiL}^1]\text{NO}_3$
۳۱	شکل ۳-۲ طیف IR کمپلکس $[\text{ZnL}^1]\text{NO}_3$
۳۱	شکل ۳-۲ طیف UV-VIS کمپلکس $[\text{ZnL}^1]\text{NO}_3$
۳۲	شکل ۴-۲ طیف IR کمپلکس $[\text{CuL}^1]\text{ClO}_4$
۳۲	شکل ۴-۲ طیف UV-VIS کمپلکس $[\text{CuL}^1]\text{ClO}_4$
۳۲	شکل ۵-۲ طیف IR کمپلکس $\text{NiL}^2$
۳۲	شکل ۵-۲ طیف UV-VIS کمپلکس $\text{NiL}^2$
۳۲	شکل ۵-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{NiL}^2]\text{NO}_3$
۳۴	شکل ۶-۲ طیف IR کمپلکس $\text{CuL}^2$
۳۴	شکل ۶-۲ طیف UV-VIS کمپلکس $\text{CuL}^2$
۳۴	شکل ۷-۲ طیف IR نیم واحد $\text{HL}^1$
۳۴	شکل ۷-۲ طیف UV-VIS نیم واحد لیگاند $\text{HL}^1$
۳۵	شکل ۸-۲ طیف IR کمپلکس $[\text{NiL}^3]\text{NO}_3$
۳۵	شکل ۸-۲ طیف UV-VIS کمپلکس $[\text{NiL}^3]\text{NO}_3$
۳۶	شکل ۹-۲ طیف IR کمپلکس $[\text{ZnL}^3]\text{NO}_3$
۳۶	شکل ۹-۲ طیف UV-VIS کمپلکس $[\text{ZnL}^3]\text{NO}_3$
۳۷	شکل ۱۰-۲ طیف IR کمپلکس $[\text{CuL}^3]\text{ClO}_4$
۳۷	شکل ۱۰-۲ طیف UV-VIS کمپلکس $[\text{CuL}^3]\text{ClO}_4$
۳۸	شکل ۱۱-۲ طیف IR کمپلکس $\text{NiL}^4$
۳۸	شکل ۱۱-۲ طیف UV-VIS کمپلکس $\text{NiL}^4$
۳۸	شکل ۱۱-۲ طیف UV-VIS کمپلکس $\text{NiL}^4$
۳۹	شکل ۱۲-۲ طیف IR کمپلکس $\text{ZnL}^4$
۳۹	شکل ۱۲-۲ طیف UV-VIS کمپلکس $\text{ZnL}^4$
۳۹	شکل ۱۲-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $\text{ZnL}^4$
۳۹	شکل ۱۳-۲ طیف IR کمپلکس $\text{CuL}^4$
۳۹	شکل ۱۳-۲ طیف UV-VIS کمپلکس $\text{CuL}^4$
۴۱	شکل ۱۴-۲ طیف IR لیگاند $\text{H}_2\text{L}$
۴۱	شکل ۱۴-۲ طیف UV-VIS لیگاند $\text{H}_2\text{L}$
۴۱	شکل ۱۴-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند $\text{H}_2\text{L}$

- شکل ۲-۱۵ طیف IR کمپلکس CuL ..... ۴۲
- شکل ۲-۱۵ طیف UV-VIS کمپلکس CuL ..... ۴۲
- شکل ۳-۱ طیف فلوئورسانس نیم واحد لیگاند HL ..... ۶۴
- شکل ۳-۲ طیف فلوئورسانس نیم واحد لیگاند HL در  $\lambda_{ex}=373\text{nm}$  و غلظت‌های  $M=1.0 \times 10^{-5}$ ،  $M=6.0 \times 10^{-5}$  و  $M=9.0 \times 10^{-5}$  ..... ۶۵
- شکل ۳-۳ طیف فلوئورسانس نیم واحد لیگاندها در حالت جامد ..... ۶۵
- شکل ۳-۴ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $[ZnL^1]NO_3$  در  $\lambda_{ex}=320\text{nm}$  و غلظت  $M=1.0 \times 10^{-5}$  ..... ۶۶
- شکل ۳-۵ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $[ZnL^1]NO_3$  در  $\lambda_{ex}=320\text{nm}$  و غلظت‌های  $M=1.0 \times 10^{-5}$  و  $M=1.7 \times 10^{-5}$  ..... ۶۷
- شکل ۳-۶ طیف فلوئورسانس کمپلکس‌های  $[ML^1]NO_3$ ،  $M=Zn, Ni$  و  $[CuL^1]ClO_4$  در حالت جامد ..... ۶۷
- شکل ۳-۷ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $CuL^2$  در  $\lambda_{ex}=299\text{nm}$  و در غلظت  $M=1/5 \times 10^{-4}$  ..... ۶۸
- شکل ۳-۸ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $CuL^2$  در  $\lambda_{ex}=232\text{nm}$  و غلظت  $M=1/5 \times 10^{-4}$  ..... ۶۹
- شکل ۳-۹ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $CuL^2$  در  $\lambda_{ex}=299\text{nm}$  و غلظت‌های  $M=2/3 \times 10^{-4}$ ،  $M=1/5 \times 10^{-4}$  و  $M=4/5 \times 10^{-4}$  ..... ۶۹
- شکل ۳-۱۰ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $CuL^2$  در  $\lambda_{ex}=232\text{nm}$  و غلظت‌های  $M=2/3 \times 10^{-4}$ ،  $M=1/5 \times 10^{-4}$  و  $M=4/5 \times 10^{-4}$  ..... ۷۰
- شکل ۳-۱۱ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $CuL^2$  در حالت جامد ..... ۷۰
- شکل ۳-۱۲ طیف فلوئورسانس کمپلکس‌های  $CuL^2$  و  $NiL^2$  در حالت جامد ..... ۷۱
- شکل ۳-۱۳ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $[ZnL^3]NO_3$  در  $\lambda_{ex}=338\text{nm}$  و غلظت  $M=1/5 \times 10^{-5}$  ..... ۷۲
- شکل ۳-۱۴ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $[ZnL^3]NO_3$  در  $\lambda_{ex}=317\text{nm}$  و غلظت  $M=1/5 \times 10^{-5}$  ..... ۷۳
- شکل ۳-۱۵ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $[ZnL^3]NO_3$  در  $\lambda_{ex}=317\text{nm}$  و غلظت‌های  $M=4/8 \times 10^{-5}$  و  $M=1/5 \times 10^{-5}$  ..... ۷۳
- شکل ۳-۱۶ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $[ZnL^3]NO_3$  در  $\lambda_{ex}=338\text{nm}$  و غلظت‌های  $M=4/8 \times 10^{-5}$  و  $M=1/5 \times 10^{-5}$  ..... ۷۳
- شکل ۳-۱۷ طیف فلوئورسانس کمپلکس‌های  $[ML^3]NO_3$ ،  $M=Ni, Zn$  و  $[CuL^3]ClO_4$  در حالت جامد ..... ۷۴
- شکل ۳-۱۸ طیف فلوئورسانس کمپلکس‌های  $CuL^4$ ،  $ZnL^4$  در غلظت  $M=2/5 \times 10^{-5}$  ..... ۷۵
- شکل ۳-۱۹ طیف فلوئورسانس کمپلکس‌های  $CuL^4$ ،  $ZnL^4$  در غلظت  $M=5 \times 10^{-5}$  ..... ۷۶
- شکل ۳-۲۰ طیف فلوئورسانس  $ZnL^4$  در  $\lambda_{ex}=296\text{nm}$ ،  $M=5 \times 10^{-5}$  و  $M=2/5 \times 10^{-5}$  ..... ۷۷
- شکل ۳-۲۱ طیف فلوئورسانس  $ZnL^4$  در  $\lambda_{ex}=368\text{nm}$ ،  $M=5 \times 10^{-5}$  و  $M=2/5 \times 10^{-5}$  ..... ۷۷
- شکل ۳-۲۲ طیف فلوئورسانس  $CuL^4$  در  $\lambda_{ex}=285\text{nm}$  و  $M=5 \times 10^{-5}$ ،  $M=2/5 \times 10^{-5}$  ..... ۷۸
- شکل ۳-۲۳ طیف فلوئورسانس  $CuL^4$  در  $\lambda_{ex}=380\text{nm}$  و  $M=5 \times 10^{-5}$ ،  $M=2/5 \times 10^{-5}$  ..... ۷۹
- شکل ۳-۲۴ طیف فلوئورسانس کمپلکس‌های  $CuL^4$  و  $NiL^4$  در حالت جامد ..... ۷۹
- شکل ۳-۲۵ طیف فلوئورسانس کمپلکس‌های  $CuL^4$  و  $NiL^4$  در حالت جامد ..... ۷۹
- شکل ۳-۲۶ طیف فلوئورسانس  $H_2L$  در  $\lambda_{ex}=452\text{nm}$  و غلظت  $M=1 \times 10^{-5}$  ..... ۸۰
- شکل ۳-۲۷ طیف فلوئورسانس  $H_2L$  در  $\lambda_{ex}=452\text{nm}$  و غلظت‌های  $M=1 \times 10^{-5}$  و  $M=2 \times 10^{-5}$  ..... ۸۱
- شکل ۳-۲۸ طیف فلوئورسانس  $H_2L$  در  $\lambda_{ex}=452\text{nm}$  و حالت جامد ..... ۸۱

- شکل ۳-۲۹ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $\text{CuL}$   $\lambda_{\text{ex}} = 383 \text{ nm}$  و غلظت  $7/32 \times 10^{-5} \text{ M}$  ..... ۸۲
- شکل ۳-۳۰ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $\text{CuL}$  در  $\lambda_{\text{ex}} = 383 \text{ nm}$  و غلظتهای  $7/32 \times 10^{-5} \text{ M}$  و  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  ..... ۸۳
- شکل ۳-۳۱ طیف فلوئورسانس کمپلکس  $\text{CuL}$  و لیگاند  $\text{H}_2\text{L}$  در غلظت  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  ..... ۸۴

## فهرست جدول‌ها

صفحه	جدول
۴۷	۱-۳ داده‌های حاصل از طیف زیر قرمز نیم واحد لیگاند $\text{HL}^-$ و $\text{HL}$ ..... ۴۷
۴۷	۲-۳ داده‌های حاصل از طیف UV-VIS نیم واحد لیگاند $\text{HL}$ و $\text{HL}^-$ ..... ۴۷
۴۹	۳-۳ داده‌های حاصل از طیف زیرقرمز کمپلکس $[\text{CuL}^1]\text{ClO}_4$ و $[\text{ML}^1]\text{NO}_3$ ، $\text{M} = \text{Ni, Zn}$ ..... ۴۹
۴۹	۴-۳ داده‌های حاصل از طیف UV-VIS کمپلکس $[\text{CuL}^1]\text{ClO}_4$ و $[\text{ML}^1]\text{NO}_3$ ، $\text{M} = \text{Ni, Zn}$ ..... ۴۹
۵۲	۵-۳ داده‌های حاصل از طیف زیرقرمز کمپلکس $\text{CuL}^2$ و $\text{NiL}^2$ ..... ۵۲
۵۲	۶-۳ داده‌های حاصل از طیف UV-VIS کمپلکس $\text{CuL}^2$ و $\text{NiL}^2$ ..... ۵۲
۵۲	۷-۳ داده‌های $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{NiL}^2]\text{NO}_3$ ..... ۵۲
۵۵	۸-۳ داده‌های حاصل از طیف زیرقرمز کمپلکس $[\text{CuL}^3]\text{ClO}_4$ و $[\text{ML}^3]\text{NO}_3$ ، $\text{M} = \text{Ni, Zn}$ ..... ۵۵
۵۵	۹-۳ داده‌های حاصل از طیف UV-VIS کمپلکس $[\text{CuL}^3]\text{ClO}_4$ و $[\text{ML}^3]\text{NO}_3$ ، $\text{M} = \text{Ni, Zn}$ ..... ۵۵
۵۶	۱۰-۳ داده‌های حاصل از طیف زیرقرمز کمپلکس $\text{CuL}^4$ ، $\text{ZnL}^4$ و $\text{NiL}^4$ ..... ۵۶
۵۷	۱۱-۳ داده‌های حاصل از طیف UV-VIS کمپلکس $\text{CuL}^4$ ، $\text{ZnL}^4$ و $\text{NiL}^4$ ..... ۵۷
۵۷	۱۲-۳ داده‌های $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $\text{ZnL}^4$ ..... ۵۷
۵۹	۱۳-۳ داده‌های حاصل از طیف زیرقرمز لیگاند $\text{H}_2\text{L}$ ..... ۵۹
۵۹	۱۴-۳ داده‌های حاصل از طیف UV-VIS لیگاند $\text{H}_2\text{L}$ ..... ۵۹
۵۹	۱۵-۳ داده‌های $^1\text{H-NMR}$ لیگاند $\text{H}_2\text{L}$ ..... ۵۹
۶۰	۱۶-۳ داده‌های حاصل از طیف زیرقرمز کمپلکس $\text{CuL}$ ..... ۶۰
۶۱	۱۷-۳ داده‌های حاصل از طیف UV-VIS کمپلکس $\text{CuL}$ ..... ۶۱
۶۴	جدول ۳-۱۶ جذب و نشر فلوئورسانس نیم واحد لیگاند $\text{HL}$ در غلظت $9 \times 10^{-5} \text{ M}$ ..... ۶۴
۶۵	جدول ۳-۱۷ طیف جذب و نشر فلوئورسانس نیم واحد لیگاندها در حالت جامد ..... ۶۵
۶۶	جدول ۳-۱۸ جذب و نشر فلوئورسانس کمپلکس $[\text{CuL}^1]\text{ClO}_4$ و $[\text{ML}^1]\text{NO}_3$ ، $\text{M} = \text{Zn, Ni}$ در غلظت $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ..... ۶۶

- جدول ۳-۱۹ جذب و نشر فلوتورسانس کمپلکس‌های  $[ML^1]NO_3$ ،  $M=Zn, Ni$  و  $[CuL^1]ClO_4$  در حالت جامد..... ۶۸
- جدول ۳-۲۰ جذب و نشر فلوتورسانس کمپلکس‌های  $CuL^2$  و  $NiL^2$  در غلظت  $M=1/5 \times 10^{-4}$ ..... ۶۹
- جدول ۳-۲۱ جذب و نشر فلوتورسانس کمپلکس‌های  $CuL^2$  و  $NiL^2$  در حالت جامد..... ۷۱
- جدول ۳-۲۲ جذب و نشر فلوتورسانس کمپلکس‌های  $CuL^2$  و  $NiL^2$  در حالت جامد..... ۷۱
- جدول ۳-۲۳ جذب و نشر فلوتورسانس کمپلکس‌های  $[ML^3]NO_3$ ،  $M=Ni, Zn$  و  $[CuL^3]ClO_4$  در غلظت  $M=1/5 \times 10^{-5}$ ..... ۷۲
- جدول ۳-۲۴ جذب و نشر فلوتورسانس کمپلکس‌های  $[ML^3]NO_3$ ،  $M=Ni, Zn$  و  $[CuL^3]ClO_4$  در غلظت  $M=1/5 \times 10^{-5}$ ..... ۷۳
- جدول ۳-۲۵ جذب و نشر فلوتورسانس کمپلکس‌های  $[ML^3]NO_3$ ،  $M=Ni, Zn$  و  $[CuL^3]ClO_4$  در حالت جامد..... ۷۵
- جدول ۳-۲۶ جذب و نشر فلوتورسانس کمپلکس‌های  $CuL^4$ ،  $ZnL^4$ ،  $NiL^4$  در غلظت  $M=2/5 \times 10^{-5}$ ..... ۷۶
- جدول ۳-۲۷ جذب و نشر فلوتورسانس کمپلکس‌های  $CuL^4$ ،  $ZnL^4$ ،  $NiL^4$  در غلظت  $M=5 \times 10^{-5}$ ..... ۷۶
- جدول ۳-۲۸ جذب و نشر فلوتورسانس کمپلکس‌های  $CuL^4$ ،  $ZnL^4$ ،  $NiL^4$  در حالت جامد..... ۷۹
- جدول ۳-۲۹ جذب و نشر فلوتورسانس کمپلکس‌های  $CuL^4$ ،  $ZnL^4$ ،  $NiL^4$  در حالت جامد..... ۸۰
- جدول ۳-۳۰ جذب و نشر فلوتورسانس لیگاند  $H_2L$  در غلظت  $M=1 \times 10^{-5}$ ..... ۸۰
- جدول ۳-۳۱ جذب و نشر فلوتورسانس  $H_2L$  در  $\lambda_{ex}=452 \text{ nm}$  و حالت جامد..... ۸۲
- جدول ۳-۳۲ جذب و نشر فلوتورسانس کمپلکس  $CuL$   $\lambda_{ex}=383 \text{ nm}$  و غلظت  $M=7/32 \times 10^{-5}$ ..... ۸۲
- جدول ۳-۳۳ جذب و نشر فلوتورسانس کمپلکس  $CuL$  و لیگاند  $H_2L$  در غلظت  $M=2 \times 10^{-5}$ ..... ۸۴

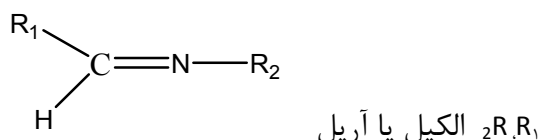
# فصل اول

## مقدمه

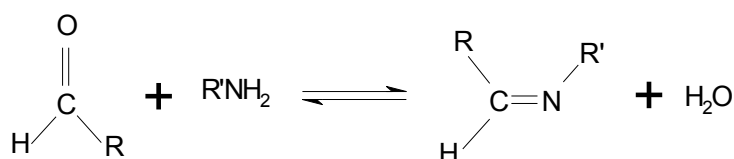


## ۱-۱ تعریف باز شیف

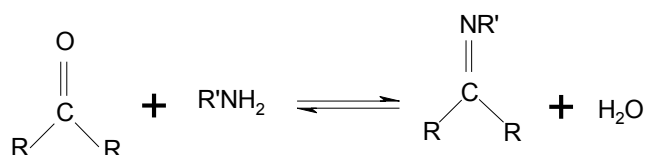
باز شیف‌ها گروهی از ترکیبات آلی هستند که به ایمین<sup>۱</sup> یا آزومتین<sup>۲</sup> نیز شناخته شده‌اند. وقتی یک آمین نوع اول با یک آلدهید یا کتون تحت شرایط خاص واکنش دهد باز شیف بوجود می‌آید. که ساختار کلی آنها به صورت زیر است.



این ترکیبات نخستین بار توسط دانشمند آلمانی هوگوشیف<sup>۳</sup> کشف شد [۵-۱]. در صورتی که ایمین از واکنش آلدهید با آمین نوع اول تولید شود آن را آلدیمین<sup>۴</sup> می‌نامند.



البته به جای آلدهید گاهی از کتون استفاده می‌کنند که به ایمین تولیدشده کتیمین<sup>۵</sup> می‌گویند [۶،۷].



واکنش تهیه باز شیف برگشت پذیر می‌باشد [۹،۸].

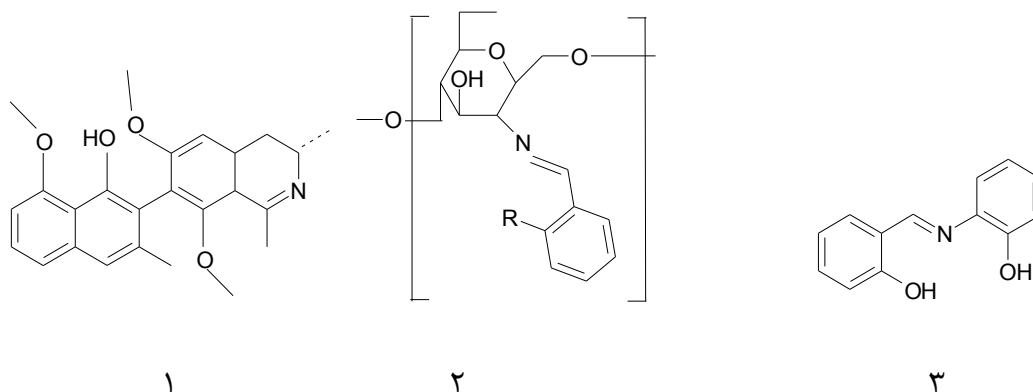
آلدهیدها معمولاً سریع‌تر از کتون‌ها در واکنش تشکیل باز شیف شرکت می‌کنند. این اختلاف واکنش پذیری به دلیل عوامل الکترونی و فضایی می‌باشد. کتون یک گروه الکیل دارد که بزرگتر از اتم هیدروژن آلدهید است. در نتیجه مرکز واکنش آلدهیدها نسبت به کتون‌ها ممانعت فضایی کمتری دارد. همچنین

---

<sup>1</sup>- Imine  
<sup>2</sup>- Azomethine  
<sup>3</sup>- Hugo schiff  
<sup>4</sup>- Aldimine  
<sup>5</sup>- Ketimine

یک گروه الکیل در کتون دهنده الکترون است بنابراین قدرت الکترون گیری کتون کمتر از آلدهید است [۱۰].

باز شیفاها معمولاً پایدارند، ولی در حضور آب و اسیدهای قوی به ترکیبات کربونیل و آمین تجزیه می‌شوند. گروه‌های ایمین و مشتق آنها به طور طبیعی و سنتزی وجود دارند شکل (۱-۱) [۱۱-۱۳].



شکل ۱-۱ تعدادی از باز شیفاهای طبیعی (۱) و سنتزی (۲)، (۳)

## ۲-۱ سنتز باز شیفاها

روش‌های مختلفی برای سنتز ایمین ارائه شد [۱۴]. متداول‌ترین روش ارائه شده توسط شیفا، تراکم یک ترکیب کربونیل با یک آمین تحت تقطیر آزئوتروپیک است [۱۵]. و مولکول آب تشکیل شده از سیستم خارج می‌شود [۱۶]. در سال ۱۹۹۰ یک روش مناسب برای حذف آب با به کار بردن حلال‌های دی‌هیدراته نظیر تترامتیل اورتو سیلیکات یا تری میتل اورتو فرمات گسترش پیدا کرد [۱۷، ۱۸]. در سال ۲۰۰۴ چاکرا بورتی طی آزمایش نشان داد که کارایی این روش‌ها بستگی به استفاده از ترکیبات الکتروفیل کربونیل‌دار و قدرت هسته دوستی آمین‌ها دارد و پیشنهاد کرد که از اسیدهای لوویس یا

برونشند - لوری برای فعال سازی گروه کربونیل آلدهیدها و کاتالیز کردن حمله نوکلئوفیلی آمین ها و نیز حذف آب در مرحله آخر استفاده شود [۱۹].

مثال هایی از اسیدهای برونستد - لوری یا اسیدهای لوویس که برای سنتز باز شیف به کار رفتند عبارتند از:

$ZnCl_2, TiCl_4, MgSO_4-PPTS, Ti(OR)_4, Al_2O_3, H_2SO_4, NaHCO_3, MgSO_4, Mg(ClO_4)_2,$

$H_3CCOOH, P_2O_5/Al_2O_3, HCl$ [31-19]

در ۱۲ سال گذشته تعدادی تکنیک و روش های جدید ارائه شده، این روش ها عبارتند از :

۱- حلال آزاد /خاک چینی / پرتوهای ریزموج

۲- سنتز حالت جامد

۳- ۱۰-k / ریزموج

۴- متوسط سوسپانسیون آب

۵-BF<sub>3</sub> / غربال مولکولی

۶- پرتوهای فرسرخ / بدون حلال

۷- SiO<sub>2</sub>NaHSO<sub>4</sub> / ریزموج / حلال آزاد

۸- حلال آزاد / CaO / ریزموج

۹- سیلیکا / امواج فراصوت [۳۲-۴۰].

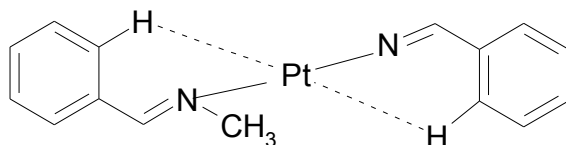
از بین این روش‌های جدید پرتوهای ریزموج بخاطر عملکرد ساده، سرعت بالای واکنش و حساسیت زیاد مورد استفاده قرار گرفته شد [۳۹]. از دیگر خصوصیات این تکنیک، انجام واکنش‌ها با راندمان بالا در یک دوره زمانی کوتاهتر می‌باشد. از آنجا که این روش استفاده از حلال‌های آلی کاهش می‌یابد مشکلات زیست محیطی کمتری ایجاد می‌کند.

### ۱-۳ انواع باز شیف‌ها

باز شیف‌ها بر اساس تعداد اتم‌های دهنده در ساختار آنها که قادر به کوئوردینه شدن به فلز می‌باشند به انواع مختلف تقسیم می‌شوند.

#### ۱-۳-۱ باز شیف‌های تک دندانه‌ای

باز شیف تک دندانه‌ای  $PbCH=NMe$  قادر به تشکیل کمپلکس با Pd است شکل (۱-۲). در باز شیف تک دندانه‌ای، تنها از طریق کوئوردینه شدن یک اتم نیتروژن ایمینی به یون فلزی کمپلکس‌های پایدار ایجاد نخواهد شد [۴۱، ۴۲]. در این موارد حداقل یک اتم دهنده دیگر که بتواند لیگاند را جهت کوئوردینه شدن به فلز مناسب سازد نیاز است [۴۳].



شکل ۱-۲ ساختار یک کمپلکس باز شیف تک دنده‌ای

#### ۱-۳-۲ باز شیف‌های دو دندانه‌ای

این نوع باز شیف‌ها دو گروه دهنده نیتروژن دارند که با نماد  $N_2$  نشان می‌دهند شکل (۱-۳) [۴۴].

