دانشگاه تبریز

دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان فارسی

سنتز و مطالعه کمپلکس های برخی فلزات واسطه با لیگاندهای شیف باز پیریدین کربالدهید سمی کاربازون و پیریدین متیل کتون سمی کاربازون و لیگاند آزید

اساتید راهنما

دکتر بهروز شعبانی- دکتر علی اکبر خاندار

استاد مشاور

دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی

پژوهشگر

فرزانه محمودی

شهریور ۱۳۹۰

تقدیم به:

خانواده عزیزم

و تمامی کسانی که به من علم آموختند.

تقدیر و تشکر

لم یشکر المخلوق، لم یشکر الخالق

باسپاس بی کران از الطاف **یگانه معبود هستی**،

- از اساتید راهنمای عزیز و بزرگوارم **جناب آقای دکتر شعبانی** و **جناب آقای دکتر خاندار** به خاطر تمامی راهنمایی های ارزنده و کمک های بی دریغشان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

- از مدیریت محترم گروه شیمی معدنی، **جناب آقای دکتر حسینی یزدی** که امر مشاوره پایان نامه را بر عهده داشته اند و از استاد بزرگوار، **سرکار خانم دکتر خاتمیان** که امر داوری پایان نامه را بر عهده گرفتند و همچنین از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر عالمی که در طول دوره کارشناسی ارشد از محضر ایشان بهره مند شدم، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

- از اساتید عزیز **آقایان** **Dr. Michal Dusek , Dr. Luís Silva , Prof. Dr. Miguel .Maestro** به خاطر انجام تعیین ساختار کریستالهای سنتزی و همچنین **خانم** **Dr. Marcela Kajňaková** به خاطر انجام اندازه گیری های خواص مغناطیسی نمونه های سنتزی، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

- از ریاست دانشکده و معاونین آموزشی و پژوهشی دانشکده کمال تشکر و قدردانی را دارم.

- از **خانواده عزیزم**، به خاطر تمامی زحمات بی دریغشان، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

- از دوستان خوب و مهربانم در آزمایشگاه پژوهشی سنتز ترکیبات معدنی **آقایان بابک میر تمیز دوست و مجید صادقی و خانم ها زهره ثقاقی، فریبا نوری، معصومه اصل، سعیده کاظمی، مهین هادی اصل، ندا احداد و ناهید رمضانی** و همچنین دوستان خوبم **خانم ها ساراتن آسان و الهام صوفی**، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

نام خانوادگی دانشجو: محمودی نام: فرزانه
عنوان پایان نامه : سنتز و مطالعه کمپلکسهای برخی از فلزات واسطه با لیگاندهای شیف باز پیریدین کربالدهید سمی کاربازون و پیریدین متیل کتون سمی کاربازون و لیگاند آزید
استاد راهنما: دکتر بهروز شعبانی، دکتر علی‌اکبر خاندار **استاد مشاور: دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی**
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: معدنی دانشگاه: تبریز دانشکده: شیمی **تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ۱۳۹۰ تعداد صفحه: ۲۱۰**
کلید واژه‌ها: لیگاندهای شیف باز سمی کاربازون، لیگاند آزید، کمپلکسهای فلزی، طیف سنجی الکترونی، تعیین ساختار با اشعه X، خواص ضد میکروبی.
چکیده: هدف ما در این کار پژوهشی، سنتز لیگاندهای شیف باز پیریدین کربالدهید سمی کاربازون HL^1 و پیریدین متیل کتون سمی کاربازون HL^2 و تهیه کمپلکسهای فلزی این لیگاندها با تعدادی از فلزات واسطه و لیگاندهای آزید و تیوسیانات می باشد. لیگاندهای سنتزی را با طیف سنجی FT-IR، UV-Vis و ^{1}HNMR مورد بررسی قرار دادیم. بررسی کمپلکسهای سنتزی با روشهای طیف سنجی FT-IR، UV-Vis انجام گرفت. همچنین برای بررسی بهتر ساختار کمپلکسها، از کمپلکسهای حاصله ، تک بلورهای مناسب برای تعیین ساختار تهیه شد و بررسی ساختار کمپلکسهای سنتزی با پراش با اشعه X صورت گرفت. رفتار الکتروشیمیایی و فعالیت ضد میکروبی لیگاندها و کمپلکسهای سنتزی مورد بررسی قرار گرفت. در این کار پژوهشی، هشت کمپلکس فلزی سنتزشده است. چهار کمپلکس مربوط به کمپلکسهای سنتز شده با لیگاندهای HL^1 و آزید با یونهای فلزی کروم، منگنز، مس و کادمیوم می باشدکه فرمول ساختاری آنها به ترتیب زیر است: (۱) $[Cr(L^1)(OCH_3)(N_3)]_2$ ، (۲) $_n[(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4]$ (۳)،$[Mn(L^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4(H_2O)_2]_n$ و(٤) $_n[Cu(L^1)(N_3)]$ و$[Cd(HL^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4]_n$. نتایج تعیین ساختار، آرایش هندسی این کمپلکسها را برای کمپلکس۱، هشت وجهی، برای کمپلکس ۲ و٤ دو هرمی پنج ضلعی و برای

کمپلکس ۳، آرایش هندسی هرم مربعی را نشان می دهد. کمپلکسهای ۵ و ٦ و ۸ مربوط به کمپلکسهای سنتز شده با لیگاندهای HL^2 و آزید با یونهای فلزی نیکل ، مس و کبالت بوده و کمپلکس ۷ مربوط به کمپلکس سنتز شده با لیگاندهای HL^2 و تیوسیانات می باشد که فرمول ساختاری آنها به ترتیب زیر است: (۵) $Ni(HL^2)(\mu_{1,1}\text{-}(N_3)]_2$ (٦) ، $[Cu(L^2)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)]_2$ (۷) ، $[Cu(L^2)(SCN)]_2$ و (۸) $[Co(L^2)_2][CoL^2(N_3)_3]$. نتایج تعیین ساختار، آرایش هندسی کمپلکسهای ۵ و ۸ را هشت وجهی و آرایش هندسی برای کمپلکسهای ٦ و ۷ را هرم مربعی نشان می دهد. نتایج حاصل از طیف سنجی UV-Vis نیز این نتایج را تایید می کند. نتایج حاصل از مطالعات الکتروشیمی نشان می دهد که هم لیگاندهای HL^1 وHL^2 سنتزی و همه کمپلکسهای فلزی سنتز شده بجز کمپلکس ۲ از لحاظ الکتروشیمی فعال هستند. خواص مغناطیسی کمپلکسهای ۲ و ٦ اندازه گیری شد و با بررسی نمودارهای مغناطیس پذیری در محدوده دمایی ۳۰۰-۲ کلوین، برای کمپلکس ۲ در محدوده دمایی ۳۰۰-٤ کلوین خواص فرو مغناطیس و در محدوده دمایی ٤-۲ کلوین خواص آنتی فرومغناطیس مشاهده شد و برای کمپلکس ٦ در محدوده دمایی ۳۰۰-۸ کلوین خواص فرو مغناطیس و در محدوده دمایی ۸-۲ کلوین خواص آنتی فرومغناطیس مشاهده شد. همچنین بررسی های مربوط به خواص ضد میکروبی لیگاندها و کمپلکسهای سنتزی بر روی تعدادی از گونه های باکتری مانند (B. subtilis, S. aureus, E. coli, E. carotovora) و تعدادی از گونه های قارچی شامل (C. kefyr، C. krusei و A. niger) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصله به صورت مقادیرMIC برای نمونه های سنتزی گزارش شده است. نتایج حاصل از مطالعه فعالیت ضد میکروبی لیگاندها و کمپلکسهای سنتزی نشان می دهد که فعالیت ضد میکروبی لیگاندهای شیف باز بسیار اندک می باشد اما با تشکیل کمپلکس، فعالیت ضد میکروبی این کمپلکسها بطور چشمگیری افزایش می یابد به طوری که بیشترین فعالیت ضد میکروبی برای کمپلکس ٤ با مرکز فلزی کادمیوم می باشد. کمپلکسهای ۳ و ٦ و ۷ با مراکز فلزی مس هم نسبت به سایر کمپلکسها، فعالیت ضد میکروبی بهتری را نشان می دهند و کمپلکس ۱ با مرکز فلزی کروم هیچ فعالیت ضد میکروبی را نشان نمی دهد.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: بررسی منابع

۱-۱- ساختارهای با چهارچوب فلزآلی ۱

۱-۲- لیگاندهای شیف باز ۲

۱-۳- تاریخچه شیف بازها ۳

۱-٤- روش تهیه لیگاندهای شیف باز ۳

۱-٥- طبقه بندی لیگاندهای شیف باز ٥

۱-٦- اهمیت لیگاندهای شیف باز ٦

۱-۷- کاربردهای کمپلکسهای سنتز شده با لیگاندهای شیف باز ۸

۱-۷-۱- خواص مغناطیسی کمپلکسهای شیف باز ۸

۱-۷-۲- خواص نوری غیر خطی کمپلکسهای شیف باز ۱۱

۱-۷-۳- خواص کاتالیزگری کمپلکسهای شیف باز ۱۳

۱-۷-۳-۱- پلیمریزاسیون باز کردن حلقه سیکلوآلکن ها ۱۳

۱-۷-۳-۲- پلیمریزاسیون باز کردن حلقه اپوکسیدها ۱٤

۱-۷-۳-۳- واکنش اپوکسیداسیون ۱٥

۱-۷-۳-٤- واکنش اکسیداسیون هیدروکربن ها ۱٦

۱-۷-۳-٥- احیای هیدروکربن ها ۱۷

۱-۷-۳-٦- واکنش افزایش مایکل ۱۸

۱-۷-۳-٦- واکنش دیلز-آلدر ۱۹

۱-۷-٤- خواص فلوئورسانی کمپلکسهای شیف باز ۲۰

۱-۷-٥- خواص دارویی کمپلکسهای شیف باز ۲۱

۱-۸- لیگاندهای شیف باز بر پایه تیوسمی کاربازون و سمی کاربازون ۲۲

۱-۸-۱- واکنش تهیه تیوسمی کاربازون و سمی کاربازون ۲۲

۱-۸-۲- اهمیت لیگاندهای تیوسمی کاربازون و سمی کاربازون ۲۲

۱-۸-۳- ساختار لیگاندهای سمی کاربازون ۲۳

۱-۸-٤- خواص زیستی و دارویی لیگاندهای تیوسمی کاربازون و سمی کاربازون ۲٦

۱-۹- لیگاندهای پلساز ۲۹

۱-۹-۱- لیگاند پلساز آزید ۳۰

۱-۹-۱-۱- اهمیت لیگاند پلساز آزید ۳۰

۱-۹-۱-۲- آزید و شیوه های کئوردیناسیون آن ۳۱

۱-۹-۱-۳- طیف سنجی IR در تشخیص حضور آزید در ساختار کمپلکسها ۳۳

۱-۹-۱-٤- خاصیت مغناطیسی مرتبط با لیگاند آزید ۳۳

۱-۱۰- هدف از انجام این پروژه ۳٦

فصل دوم: مواد و روش‌ها

۲-۱- دستگاه‌ها و تجهیزات به کار رفته ۳۷

۲-۲- مواد به کار رفته ۳۸

۲-۳- روش تهیه مواد ۳۹

۲-۳-۱- تهیه لیگاندها ۳۹

۲-۳-۱-۱- تهیه لیگاند پیریدین کربالدئید سمی کاربازون HL^1 ..... ۳۹

۲-۳-۲- تهیه لیگاند پیریدین متیل کتون سمی کاربازون HL^2 ..... ٤٠

۲-۳-۲- تهیه کمپلکسها ٤١

۲-۳-۲-۱- تهیه کمپلکس کروم با لیگاند HL^1 و لیگاند آزید (۱) ٤٣

۲-۳-۲-۲- تهیه کمپلکس منگنز با لیگاند HL^1 و لیگاند آزید (۲) ٤٤

۲-۳-۲-۳- تهیه کمپلکس مس با لیگاند HL^1 و لیگاند آزید (۳) ٤٥

۲-۳-۲-٤- تهیه کمپلکس کادمیوم با لیگاند HL^1 و لیگاند آزید (٤) ٤٦

۲-۳-۲-٥- تهیه کمپلکس نیکل با لیگاند HL^2 و لیگاند آزید (٥) ٤٧

۲-۳-۲-٦- تهیه کمپلکس مس با لیگاند HL^2 و لیگاند آزید (٦) ٤٨

۲-۳-۲-۷- تهیه کمپلکس مس با لیگاند HL^2 و لیگاند تیوسیانات (۷) ٤٩

۲-۳-۲-۸- تهیه کمپلکس کبالت با لیگاند HL^2 و لیگاند آزید (۸) ٥٠

۲-٤- روش کار برای بررسی فعالیت ضد میکروبی نمونه های سنتزی ٥١

۲-٤-۱- روش میکروتیتر ٥١

۲-٤-۲- روش لوله ٥٢

فصل سوم: نتایج و بحث

۳-۱- بررسی و تفسیر نتایج لیگاندها و کمپلکسهای سنتزی با طیف سنجی FT-IR و ^1HNMR ٥٣

۳-۱-۱- بررسی لیگاندهای HL^1 و HL^2 ..... ٥٣

۳-۱-۱-۱ روش سنتز و مشخصات لیگاندهای HL^1 و HL^2 ..... ۵۳

۳-۱-۱-۲- بررسی طیفهای FT-IR لیگاندهای HL^1 و HL^2 ..... ۵۵

۳-۱-۱-۳- بررسی طیفهای ^1HNMR لیگاند پیریدین کربالدئید سمی کاربازون HL^1 ..... ۵۹

۳-۱-۱-٤- بررسی طیفهای ^1HNMR لیگاند پیریدین متیل کتون سمی کاربازون HL^2 ..... ٦٤

۳-۱-۲- بررسی کمپلکسهای سنتزی ۷۱

۳-۱-۲-۱- مشخصات فیزیکی کمپلکسهای سنتزی ۷۱

۳-۱-۲-۲- مقایسه طیفهای FT-IR چهار کمپلکس سنتزی ۱ و ۲ و ۳ و ٤ با لیگاند HL^1 ..... ۷۲

۳-۱-۲-۳- مقایسه طیفهای FT-IR چهار کمپلکس سنتزی ۵ و ٦ و ۷ و ۸ با لیگاند HL^2 ..... ۷۷

۳-۲- بررسی طیفهای الکترونی ۸۲

عنوان صفحه

۳-۲-۱- طیفهای الکترونی لیگاندهای HL^1 و HL^2 ..... ۸۲

۳-۲-۲- بررسی طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های سنتزی ۸۵

۳-۳- مطالعات ولتامتری چرخه‌ای ۱۰۲

۳-۳-۱- مطالعات ولتامتری چرخه‌ای لیگاندها ۱۰۲

۳-۳-۲- مطالعات ولتامتری چرخه‌ای کمپلکس‌ها ۱۰٤

۳-٤- بررسی ساختار بلوری کمپلکس های سنتزی با پراش پرتوی X ۱۱۲

۳-٤-۱- ساختار کمپلکس $[Cr(L^1)(OCH_3)(N_3)]_2$ (۱) ۱۱۲

۳-٤-۲- ساختار کمپلکس $[Mn(L^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4]$، $[Mn(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4(H_2O)_2]$ (۲) ۱۲۰

۳-٤-۳- ساختار کمپلکس $[Cu(L^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)]$ (۳) ۱۳۲

۳-٤-٤ ساختار کمپلکس [$Cd(HL^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4$] (٤)..... ۱٤۱

۳-٤-٥- ساختار کمپلکس $_2$ [$Ni(HL^2)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)(N_3)$] (٥) ۱٥۱

۳-٤-٦- ساختار کمپلکس $_2$ [$Cu(L^2)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)$] (٦)..... ۱٦۰

۳-٤-۷- ساختار کمپلکس $_2$[$Cu(L^2)(SCN)$] (۷)..... ۱٦۸

۳-٤-۸- ساختار کمپلکس[$_2$ (L^2) Co]، [$_3$ (N_3) CoL^2] (۸) ۱۷٦

۳-٥- مطالعه رفتار مغناطیسی..... ۱۸۹

۳-٥-۱- رفتار مغناطیسی مشاهده شده در کمپلکسهای با لیگاند آزید ۱۸۹

۳-٥-۲- بررسی رفتار مغناطیسی کمپلکس [$_2$$_4$$(H_2O)_2$ $(\mu_{1,1}\text{-}N_3)$ Mn]،[$_4$ $(\mu_{1,1}\text{-}N_3)$ (L^1) Mn] (۲) و کمپلکس $_2$ [$Cu(L^2)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)$] (٦)..... ۱۹۱

۳-٦- مطالعه فعالیت ضد میکروبی..... ۲۰۰

۳-٦-۱- بررسی فعالیت ضد میکروبی[1] لیگاندهای شیف باز سنتزی و کمپلکسهای فلزی آنها..... ..... ۲۰۰

نتیجه‌گیری ۲۰۸

پیشنهادات ۲۱۱

منابع مورد استفاده ۲۱۲

فهرست اشکال

عنوان **صفحه**

[1] Anti-microbial activity [1]

[2] Minimum Inhibitory Concentration[1]

شکل ۱-۱- محصول واکنش مس استات (II) با سالسیل آلدئید و آمین ۳

شکل ۱-۲- ساختار لیگاندهای شیف باز حاصل از تراکم آمین نوع اول با آلدئید ٤

شکل ۱-۳- ساختار لیگاندهای شیف باز کایرال بای نفتیل ٥

شکل ۱-٤- الف) لیگند شیف باز متقارن .ب) لیگند شیف باز نامتقارن ٦

شکل ۱-٥- ساختار لیگاند شیف باز سنتز شده توسط شارما و همکارانش ۷

شکل ۱-٦- ساختار لیگند شیف باز N,N -بیس(سالسیلیدن)- ۱و۲ پروپان دی آمین ۱۰

شکل ۱-۷- ساختار لیگاندهای($salpnH_2$, $salmenH_2$ and $acphpnH_2$) ۱۱

شکل ۱-۸- ساختار کمپلکس های فلزی شیف باز (a) و ساختار لیگاند (b) ۱۲

شکل ۱-۹- واکنش پلیمریزاسیون حلقه گشایی سیکلو الکن ها ۹

شکل ۱-۱۰- واکنش حلقه گشایی سیکلوهگزن اکسید با آنیلین کاتالیز شده با ترکیبات ۱-٤ ..... ۱٤

شکل ۱-۱۱- پلیمریزاسیون حلقه گشایی اپوکسید ها ۱٥

شکل ۱-۱۲- واکنش اپوکسیداسیون آلکنها ۱٥

شکل ۱-۱۳- ساختار دو کمپلکس با پایه سالن کایرال با فلزات منگنز(II) و کروم(III) ۱٦

شکل ۱-۱٤- اکسایش انتخابی سیکلوهگزان به سیکلوهگزانول و سیکلو هگزانون ۱۷

شکل ۱-۱٥- ساختار پیشنهادی برای کمپلکسهای $[Ru\ (L)(Cl)(H_2O)_2]\cdot H_2O$ و $[Ni(L)(Cl)(H_2O)_2]\cdot H_2O$ ۱۸

شکل ۱-۱٦- واکنش احیای بنزن به سیکلوهگزن و سیکلوهگزان ۱۸

شکل ۱-۱۷- مکانیسم واکنش افزایش مایکل ۱۹

شکل ۱–۱۸ الف) کمپلکس کروم (III) شیف باز مشتق شده از BINAM ب) واکنش دیلز– آلدر با استفاده از سالن–AgCl ۲۰

عنوان **صفحه**

شکل ۱–۱۹ ساختار لیگاند [LH = (OCH3)(OH)C_6H_3CHN$(CH_2)_2$N$(CH3)_2$], ... ۲۰

شکل ۱–۲۰– توتومری شدن کتو– انول برای لیگاندهای سمی کاربازون ۲٤

شکل ۱–۲۱ شیوه های اتصال لیگاند سمی کاربازون به یون فلز مرکز ۲٤

شکل ۱–۲۲– لیگاند سه دندانی سمی کاربازون ۲۵

شکل ۱–۲۳– لیگاند پنج دندانه سمی کاربازون ۲۵

شکل ۱–۲٤ نمونه هایی از لیگندهای شیف باز بر پایه تیوسمی کربازون و سمی کربازون ۲۵

شکل ۱–۲۵ ساختار لیگند شیف باز N,N – بیس– (۲– پیریدین کربوکسالد ایمین)–۱و ۸ دی آمینونفتالن ۲۷

شکل ۱–۲٦– لیگاند تیوسمی کاربازون L^1 و سمی کاربازون L^2 مشتق شده از ۲– استیل فوران ۲۸

شکل ۱–۲۷– انواع متفاوت شیوه های اتصال آزید ۳۲

شکل ۱–۲۸– شیوه های اتصال متقارن ونامتقارن آزید به یونهای فلزی ۳۲

شکل ۱–۲۹– نمایش زاویه های δ و τ ۳٤

شکل ۲–۱– تهیه لیگاند HL^1 ..... ٤۰

شکل ۲–۲– تهیه لیگاند HL^2 ..... ٤۰

شکل ۲-۳- لوله شاخه دار و نحوه قرار گرفتن آن در حمام روغن ٤٢

شکل۳-۱- تهیه لیگاند HL^1 و HL^2..... ٤٨

شکل۳-۲- توتومری انول-کتون برای لیگاندهای شیف باز سمی کاربازون..... ٤٨

شکل۳-۳- طیف FT-IR لیگاند HL^1 ..... ٥٠

شکل۳-٤- طیف FT-IR لیگاند HL^2 ..... ٥٠

شکل۳-٥- شیوه های کئوردیناسیون لیگاندهای شیف باز HL^1 و HL^2 ..... ٥٢

شکل۳-٦- ساختار لیگاند HL^1 همراه با نامگذاری اتم های هیدروژن آن..... ٥٣

شکل۳-۷- طیف ^{1}HNMR لیگاند HL^1. ..... ٥٦

عنوان **صفحه**

شکل۳-۸- طیف ^{1}HNMR لیگاند HL^1 ..... ٥٧

شکل۳-۹- ساختار لیگاند HL^2 همراه با نامگذاری اتم های هیدروژن آن..... ٥٨

شکل۳-۱۰- طیف ^{1}HNMR لیگاند HL^2. ..... ٦١

شکل۳-۱۱- طیف ^{1}HNMR لیگاند HL^2 ..... ٦٢

شکل۳-۱۲- طیف ^{1}HNMR لیگاند HL^2 ..... ٦٣

شکل۳-۱۳- طیف ^{1}HNMR لیگاند HL^2 ..... ٦٤

شکل۳-۱٤- طیف FT-IR کمپلکس $[Cr(L^1)(OCH_3)_2(N_3)]_2$ (۱) ۷۰

شکل۳-۱۵- طیف FT-IR کمپلکس $[Mn(\mu_{1,1}\text{-}N_3)(H_2O)_2]$، $[Mn(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4]$، $[Mn(L^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4]$ (۲)..... ۷۰

شکل۳-۱۶- طیف FT-IR کمپلکس $[Cu(L^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)]_n$ (۳) ۷۱

شکل۳-۱۷- طیف FT-IR کمپلکس $[Cd(HL^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4]_n$ (٤)..... ۷۱

شکل۳-۱۸- طیف FT-IR کمپلکس $[Ni(HL^2)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)(N_3)]_2$ (٥)..... ۷٥

شکل۳-۱۹- طیف FT-IR کمپلکس $[Cu(L^2)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)]_2$ (٦)..... ۷٥

شکل۳-۲۰- طیف FT-IR کمپلکس $[Cu(L^2)(SCN)]_2$ (۷)..... ۷٦

شکل۳-۲۱- طیف FT-IR کمپلکس $[Co(L^2)_2]$، $[CoL^2(N_3)_3]$ (۸)..... ۷٦

شکل۳-۲۲- طیف UV-Vis الف) لیگاند HL^1 با غلظت 10^{-4} مولار ب) لیگاند HL^2 با غلظت 10^{-4} مولار..... ۸۳

شکل۳-۲۳- طیف UV-Vis الف) سدیم آزید با غلظت 10^{-4} مولار وب) پتاسیم تیوسیانات با غلظت 10^{-4} مولار ۸٤

شکل۳-۲٤- الف) طیف UV-Vis کمپلکس $[Cr(L^1)(OCH_3)(N_3)]_2$ (۱) همراه با لیگاند HL^1 و نمک کروم (III) نیترات با غلظت 10^{-4}مولار ب) طیف الکترونی کمپلکس (۱) با غلظت 10^{-3} مولار در ناحیه مرئی..... ۸٦

عنوان **صفحه**

شکل۳-۲۵-الف) طیفUV-Vis کمپلکس $_n[Mn(L^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4]_n$. $[Mn(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4(H_2O)_2]_n$ (۲) همراه با لیگاند HL^1 و نمک استات منگنز(II) با غلظت 10^{-4} مولار ب) طیف UV-Vis کمپلکس (۲) با غلظت 10^{-3} مولار.....۸۸

شکل۳-۲۶- طیف الکترونی کمپلکس (۲) الف) با غلظت 10^{-2} مولار در ناحیه UV-Vis و ب) با غلظت 10^{-3} مولار در ناحیه مرئی.....۸۸

شکل۳-۲۷- شکل ۳-۲۷- طیف الکترونی کمپلکس $[Cu(L^1)(N_3)]_n$ (۳) همراه با طیف الکترونی لیگاندHL^1 و نمک استات مس(II) الف) با غلظت 10^{-4} مولار در ناحیه UV-Vis ب) با غلظت 10^{-3} مولار در ناحیه مرئی.....۹۰

شکل ۳-۲۸- طیف UV-Vis کمپلکس $[Cd(HL^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4]_n$ (٤) همراه با لیگاند HL^1و نمک استات کادمیوم (II) با غلظت 10^{-4} مولار.....۹۲

شکل ۳-۲۹- طیف الکترونی کمپلکس $[Cd(HL^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4]_n$ (٤) الف) با غلظت 10^{-2} مولار در ناحیه UV-Vis و ب) با غلظت 10^{-3} مولار در ناحیه مرئی.....۹۲

شکل۳-۳۰- طیف UV-Vis کمپلکس $[Ni(HL^2)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)(N_3)]_2$ (۵) همراه با طیف الکترونی لیگاند HL^2 و نمک استات نیکل(II) با غلظت 10^{-4} مولار ۹۵

شکل۳-۳۱- طیف الکترونی کمپلکس $[Ni(HL^2)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)(N_3)]_2$ (۵) با غلظت 10^{-3} مولار در ناحیه مرئی.....۹۵

شکل۳-۳۲- طیف الکترونی کمپلکس$_2$ $[Cu(L^2)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_2]$ (٦) همراه با لیگاند HL^2 و نمک استات مس(II) الف) با غلظت 10^{-4} مولار در ناحیه UV-Vis ب) با غلظت 10^{-3} مولار در ناحیه مرئی.....۹۷

شکل۳-۳۳- طیف UV-Vis کمپلکس$_2$ $[Cu(L^2)(SCN)]$ (۷) همراه با لیگاند HL^2 و نمک استات مس(II) با غلظت 10^{-4} مولار ۹۹

شکل۳-۳٤- طیف الکترونی کمپلکس $[Cu(L^2)(SCN)]_2$ (۷) الف) با غلظت 10^{-3} مولار در ناحیه مرئی.....۹۹

شکل ۳-۳۵- طیف الکترونی کمپلکس $[Co(L^2)_2]$. $[CoL^2(N_3)_3]$ (۸) همراه با لیگاند HL^2 و نمک استات کبالت (II) الف)در غلظت 10^{-4} مولار در ناحیه UV-Vis ب) با غلظت 10^{-3} مولار در ناحیه مرئی.....۱۰۱

عنوان **صفحه**

شکل۳-۳٦- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول زمینه لیتیم پرکلرات (۰/۱M و $LiClO_4$) و سرعت روبش $0/1 vs^{-1}$ ۱۰۲

شکل ۳-۳۷- ولتاموگرام چرخه‌ای الف) لیگاند HL^1 وب) لیگاندHL^2 با غلظت 10^{-3} مولار..... ۱۰۳

شکل۳-۳۸- ولتاموگرام چرخه ای الف) لیگاند سدیم آزید وب) لیگاند پتاسیم تیوسیانات با غلظت 10^{-3} مولار... ۱۰٤

شکل۳-۳۹- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول فروسن (10^{-3} M) و سرعت روبش $0/1 vs^{-1}$ ۱۰٤

شکل۳-٤۰- ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $[Cr(L^1)(OCH_3)_2(N_3)]_2$ (۱) با غلظت 10^{-3} مولار..... ۱۰۵

شکل۳-٤۱- – ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $[Mn(L^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4]$، $[Mn(\mu_{1,1}\text{-}N_3)(H_2O)_2]_2$ (۲) ۱۰٦

شکل۳-٤۲- ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $[Cu(L^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)]_n$ (۳) با غلظت 10^{-3} مولار ۱۰۷

شکل۳-٤۳ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $[Cd(HL^1)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)_4]_n$ (٤) با غلظت 10^{-3} مولار..... ۱۰۸

شکل۳-٤٤- ولتاموگرام چرخه‌ای الف)کمپلکس $[Ni(HL^2)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)(N_3)]_2$ (۵) با غلظت 10^{-3} مولار ۱۰۹

شکل۳-٤۵- ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $[Cu(L^2)(\mu_{1,1}\text{-}N_3)]_2$ (٦) با غلظت 10^{-3} مولار..... ۱۱۰

شکل۳-٤٦- ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $[Cu(L^2)(SCN)]2$ (۷) با غلظت 10^{-3} مولار..... ۱۱۰

شکل۳-٤۷- ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $[CoL^2(N_3)_3]$ ،$[Co(L^2)_2]$ (۸) با غلظت 10^{-3} مولار ۱۱۱

شکل۳-٤٨- دیاگرام ORTEP کمپلکس ۱ ..... ۱۱۲

شکل۳-٤۹- ساختار سلول واحد کمپلکس ۱. ..... ۱۱۳

شکل۳-۵۰- نمایش آرایش اتمهای اطراف فلز مرکزی برای کمپلکس (۱) ۱۱۵

شکل۳-۵۱- نمایش عناصر تقارنی کمپلکس ۱ در راستای محورa (بالا) و در راستای محورb (پایین) ۱۱٦

شکل۳-۵۲- ساختار کمپلکس ۱ با درنظر گرفتن پیوندهای هیدروژنی در راستای محورa ۱۱۷

شکل۳-۵۳- دیاگرام ORTEP کمپلکس ۲ ..... ۱۲۰

شکل۳-۵٤- ساختار سلول واحد کمپلکس ۲ ..... ۱۲۱

عنوان **صفحه**

شکل۳-۵۵- ساختار مربوط به فرمول [$_4$ ($\mu_{1,1}$-N_3) (L^1)Mn] و ب) نمایش زاویه بین صفحه های فلز-فلز برای کمپلکس ۲ ..... ۱۲۲

شکل۳-۵٦- نمایش آرایش اتمهای اطراف فلز مرکزی برای[$_4$ ($\mu_{1,1}$-N_3) (L^1)Mn] کمپلکس ۲ ..... ۱۲۲

شکل۳-۵۷- نمایش آرایش اتمهای اطراف فلز مرکزی برای [$_2$(H_2O)$_2$ ($\mu_{1,1}$-N_3) Mn] کمپلکس ۲ ..... ۱۲۳

شکل۳-۵۸- ساختار مربوط به [$_2$(H_2O)$_2$ ($\mu_{1,1}$-N_3) Mn] و نمایش زاویه بین صفحه های فلز-فلز برای کمپلکس ۱۲۳۲

شکل۳-۵۹- نمایش عناصر تقارنی برای کمپلکس ۲ در راستای محور a (بالا) در راستای محورc (پایین)..... ۱۲۵

شکل۳-٦۰- گسترش ساختار کمپلکس ۲ با پیوندهای کووالانسی در راستای محورc ۱۲۷

شکل۳-٦۱- ساختار کریستالی کمپلکس**۲** با در نظر گرفتن پیوندهای هیدروژنی در راستای محورa ۱۲۷

شکل۳-٦۲- ساختار کریستالی کمپلکس **۲** در راستای محور b با در نظر گرفتن پیوندهای هیدروژنی (بالای صفحه) با حذف پیوندهای هیدروژنی برای مشاهده بهتر ساختار (پایین صفحه)..... ۱۲۸

شکل۳-٦۳- دیاگرام ORTEP کمپلکس **۳**..... ۱۳۲

شکل۳-٦٤- ساختار سلول واحد کمپلکس **۳**..... ۱۳۳

شکل۳-٦٥- نمایش آرایش اتمهای اطراف فلز مرکزی برای کمپلکس **۳** ۱۳٤

شکل۳-٦٦- نمایش آرایش زیگزاکی لیگاندها در اطراف یون مرکزی برای کمپلکس ۳..... ۱۳٥

شکل۳-٦۷- نمایش عناصر تقارنی برای کمپلکس **۳** در راستای محور a (بالا) و در راستای محورb (پایین)..... ۱۳٦

شکل۳-٦۸- ساختار زیگزاگی کمپلکس ۳ با گسترش در سه بعد در راستای محورa.....۱۳۷

شکل۳-٦۹- ساختار کمپلکس ۳ با در نظر گرفتن پیوندهای هیدروژنی و گسترش آن در راستای c.....۱۳۸

شکل۳-۷۰- دیاگرام ORTEP کمپلکس ٤..... ۱٤۱

شکل۳-۷۱- ساختار سلول واحد کمپلکس **٤** در راستای محور c..... ۱٤۲

عنوان **صفحه**

شکل۳-۷۲- نمایش نحوه کئوردیناسیون لیگاندها در اطراف اتم مرکزی برای کمپلکس ٤.....۱٤۳

شکل۳-۷۳- نمایش نحوه قرار گیری لیگاندهای HL^1 در اطراف یونهای مرکزی کادمیوم ۱٤٤

شکل۳-۷٤-زاویه میان دو صفحه $Cd_1N_8Cd_1N_5$ برای کمپلکس ٤.....۱٤٤

شکل۳-۷۵ نمایش عناصر تقارنی کمپلکس ٤ در راستای محور c (بالا) و در راستای محورb (پایین)..... ١٤٥

شکل۳-۷٦- نمایش ساختار کمپلکس ٤ با در نظر گرفتن پیوندهای هیدروژنی در راستای محور b.....
١٤٦

شکل۳-۷۷- ساختار کمپلکس ٤ با در نظر گرفتن پیوندهای هیدروژنی و اتصالات کوتاه در راستای محور a (بالای صفحه) و در راستای محور b (پایین صفحه) ١٤٧

شکل ۳-۷۸- دیاگرام ORTEP کمپلکس ٥.....١٥١

شکل۳-۷۹- ساختار سلول واحد کمپلکس ٥ ..... ١٥٢

شکل۳-۸۰- نمایش نحوه کئوردیناسیون لیگاندها در اطراف اتم مرکزی برای کمپلکس ٥.....١٥٣

شکل۳-۸۱- الف) نمایش عناصر تقارنی ساختار کمپلکس ٥ در راستای محورa ١٥٤

شکل۳-۸۱- ب)نمایش عناصر تقارنی ساختار کمپلکس ٥ در راستای محورb ١٥٥

شکل۳-۸۲- ساختار کریستالی کمپلکس ٥ با در نظر گرفتن پیوندهای هیدروژنی و گسترش در دو بعد b وc ...١٥٦

شکل۳-۸۳- نمایش ساختار کریستالی کمپلکس ٥ در راستای محور b با در نظر گرفتن پیوندهای هیدروژنی و سایر اتصالات کوتاه (بالای صفحه) با حذف اتصالات کوتاه برای مشاهده بهتر (پایین صفحه).....١٥٦

شکل ۳-۸٤- دیاگرام ORTEP کمپلکس ٦.....١٦٠

شکل۳-۸٥- ساختار سلول واحد کمپلکس ٦.....١٦١

شکل ۳-۸٦-نمایش نحوه کئوردیناسیون لیگاندها در اطراف اتم مرکزی برای کمپلکس ٦ .....١٦٢

شکل ۳-۸۷- عناصر تقارنی برای ساختار کمپلکس٦ .....١٦٣