وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های کبالت (III) حاوی لیگاند چهار دندانه ای باز- شیف بیس(پیرول-۲-کربوکسی‌آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان با لیگاندهای محوری خنثی (۴-متیل پیریدین، اتیل‌آمین، پی‌پیریدین، بنزیل‌آمین) و آنیونی (NCS^-، N_3^-)

توسط:

بهرام آهودشتی

استاد راهنما :

دکتر سیدجواد معافی

شهریور ماه ۱۳۹۱

بسم الله الرحمن الرحیم

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های کبالت (III) حاوی لیگاند چهاردندانه‌ای باز- شیف بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان با لیگاند های محوری خنثی (۴- متیل‌پیریدین، اتیل‌آمین، پی‌پیریدین، بنزیل‌آمین) و آنیونی (NCS^-، N_3^-)

توسط:

بهرام آهودشتی

استاد راهنما :

دکتر سیدجواد معافی

شهریور ماه ۱۳۹۱

به نام خدا

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های کبالت (III) حاوی لیگاند چهاردندانه‌ای باز- شیف بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۱،۳- دی ایمینو پروپان با لیگاند های محوری خنثی (۴-متیل پیریدین، اتیل آمین، پی پیریدین، بنزیل آمین) و آنیونی (N_3^- ،NCS^-)

توسط:

بهرام آهودشتی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی

از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش شیمی معدنی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تایید شده توسط کمیته داوران با درجه: خیلی خوب

دکتر سید جواد معافی استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استادراهنما).....

دکتر غلامحسین گریوانی استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور).....

دکتر ربابه علیزاده استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور).....

دکتر احمد سلیمان پور استادیار شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی).....

شهریور ماه ۱۳۹۱

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

آنان که بی بهانه دوست داشتن را به من آموختند،

و مهرشان گواهی ست بر مهر خداوند،

و دعای خیرشان پشتوانه من در زندگی.

و تقدیم به برادر و خواهر عزیزم

دوستان همیشگی لحظه لحظه های زندگی ام،

که وجودشان مایه ی دلگرمی ست.

سپاسگزاری

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر سید جواد معافی که به عنوان استاد راهنما، سرپرستی این پروژه را به بهترین شکل ممکن بر عهده داشته تشکر و قدردانی می کنم .

از اساتید محترم مدعو آقای دکتر غلامحسین گریوانی و خانم دکتر روبابه علیزاده به دلیل زحمت قرائت پایان نامه و حضور در جلسه دفاعیه تشکر می نمایم.

از جناب آقای دکتر احمد سلیمانپور نماینده محترم تحصیلات تکمیلی که در جلسه دفاع بنده حضور داشتند نیز متشکرم.

چکیده :

سنتز و شناسایی کمپلکس های کبالت (III) حاوی لیگاند چهار دندانه‌ای باز- شیف بیس (پیرول-۲-کربوکسی‌آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان با لیگاندهای محوری خنثی (۴-متیل پیریدین، اتیل‌آمین، پی‌پیریدین، بنزیل‌آمین) و آنیونی (NCS^-، N_3^-)

توسط:

بهرام آهودشتی

هدف اصلی این پروژه تحقیقاتی سنتز و بررسی خصوصیات دو سری از کمپلکس های باز شیف کبالت (III) بود. برای انجام این کار، در مرحله‌ی اول لیگاند باز شیف بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان، bpd از طریق واکنش بین ۲-پیرول کربوکسی آلدهید و ۳،۱-دی-ایمینوپروپان تهیه شد. در مرحله‌ی دوم کمپلکس $Co^{II}(bpd)$ از واکنش بین لیگاند باز شیف و $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ سنتز شد. در مرحله سوم، واکنش تحت هوادهی بین کمپلکس $Co^{II}(bpd)$ و لیگاندهای محوری خنثی منجر به تشکیل کمپلکس‌های شش کوئوردینه کبالت (III)، $[Co^{III}(bpd)(amine)_2]^+$ شد. سپس، هوادهی در حضور لیگاند محوری آنیونی، تا زمانیکه جایگزین یکی از لیگاندهای محوری آمین گردد ادامه یافت. این کمپلکس‌ها دارای فرمول عمومی $[Co^{III}(bpd)(amine)_2]BPh_4$ و $[Co^{III}(bpd)(amine)(L)]$ می‌باشند (که در آن آمین‌ها شامل ۴- متیل‌پیریدین، اتیل‌آمین، بنزیل‌آمین یا پی‌پیریدین و L شامل NCS^- یا N_3^- است). خصوصیات لیگاند باز شیف و کمپلکس-های سنتز شده به وسیله طیف بینی FT-IR، UV-Vis، ^1HNMR بررسی شد. ساختار باز شیف به وسیله حذف پیک کربونیلی و ظاهر شدن پیک ایمینی در طیف FT-IR تأیید شد. مقایسه پیک (C=N) ایمینی بین لیگاند آزاد و لیگاند باز شیف کوئوردینه شده یک جابه‌جایی به فرکانس‌های کمتر را نشان می‌دهد. فرکانس کششی C=N ایمینی هنگامی که از طریق اتم‌های نیتروژن به فلز مرکزی کوئوردینه شود کاهش میابد.

فهرست مطالب

عنوان ..... **صفحه**

۱-۱- باز- شیف ۲
۱-۱-۱- رفتار مغناطیسی ۴
۱-۱-۲- تاریخچه بازهای شیف ۵
۱-۱-۳- نامگذاری ترکیبات باز شیف ۶
۱-۱-۴- طبقه بندی بازها ی شیف ۷
۱-۱-۵- انواع بازهای شیف ۸
۱-۱-۵-۱- بازهای شیف دو دندانه ۸
۱-۱-۵-۲- بازهای شیف سه دندانه ۹
۱-۱-۵-۳- بازهای شیف چهاردندانه ۹
۱-۱-۵-۴- بازهای شیف پنج دندانه و شش دندانه ۱۰
۱-۱-۵-۵- بازهای شیف هفت دندانه ۱۰
۱-۱-۵-۶- بازهای شیف درشت حلقه ۱۱
۱-۱-۵-۷- پلیمرهای باز شیف ۱۲
۱-۱-۶- تقسیم بندی بازهای- شیف با توجه به اسکلت اصلی ۱۳
۱-۱-۶-۱- بازهای شیف پیرول ۱۳
۱-۱-۶-۲- بازهای شیف Salophen ۱۳
۱-۱-۶-۳-بازهای شیف Saltn ۱۳
۱-۱-۶-۴- بازهای شیف Saltn OH ۱۳
۱-۱-۶-۶- بازهای شیف salen ۱۳
۱-۱-۶-۵- بازهای شیف Amben ۱۴
۱-۱-۷- بازهای شیف حلقوی ۱۶
۱-۱-۸- بازهای شیف غیرحلقوی ۱۷
۱-۱- سنتز کمپلکس های باز شیف ۱۹
۱-۲- روشهای شناسایی کمپلکس های باز شیف ۲۰
۱-۳- کاربرد کاتالیزوری بازهای شیف ۲۱
۱-۴- طیف IR ترکیبات باز شیف ۲۲
۱-۵- طیف UV-Vis ترکیبات باز- شیف ۲۳
۱-۶- کمپلکس های کبالت ۲۵
۲-۱- سنتز لیگاند باز- شیف بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان، (bpd) ۳۲

۲-۲- سنتز کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان کبالت (II)، [Co^{II}(bpd)] ۳۲
۲-۳- سنتز کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان بیس (۴-متیل پیریدین) کبالت (III) ۳۳
۲-۴- سنتز کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان کبالت (III) با لیگاندهای خنثی و آنیونی ایزوتیوسیانات ۳۴
۲-۴-۱- سنتز کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان(ایزوتیوسیانات) (۴-متیل پیریدین) کبالت (III)، [C^{oIII}(bpd)(NCS)(4-MPy)] ۳۵
۲-۴-۲- سنتز کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (اتیل آمین) (ایزوتیوسیانات) کبالت (III)، [C^{oIII}(bpd)($etNH_2$) (NCS)] ۳۵
۲-۴-۳- سنتز کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (بنزیل آمین) (ایزوتیوسیانات) کبالت (III)، [Co^{III}(bpd)(Bzlan)(NCS)] ۳۶
۲-۴-۴- سنتز کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (ایزوتیوسیانات) (پی پیریدین) کبالت (III)، [Co^{III}(bpd)(pprdn) (NCS)] ۳۶
۲-۵- سنتز کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان کبالت (III) با لیگاندهای خنثی و آنیونی آزید ۳۷
۲-۵-۱- سنتز کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (آزید) (۴- متیل پیریدین) کبالت (III)، [Co^{III}(bpd)(N_3^-)(4-MPy)] ۳۷
۲-۵-۲- سنتز کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان(آزید)(اتیل آمین) کبالت (III)، [Co^{III}(bpd)(N_3^-)($etNH_2$)] ۳۸
۲-۵-۳- سنتز کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (آزید)(بنزیل آمین) کبالت (III)، [Co^{III}(bpd)(N_3^-)(Bzlan)] ۳۸
۳-۱- روش سنتز ۴۱
۳-۲- مراحل شناسایی ۴۲
۳-۲-۱- طیف سنجی مادون قرمز ۴۲
۳-۲-۱-۱- کمپلکسهای شامل لیگاند ایزوتیوسیانات ۴۲
۳-۲-۱-۲- کمپلکس های شامل لیگاند آزید ۴۳
۳-۲-۲- طیف سنجی الکترونی ۴۴
۳-۲-۲-۱- جهشهای الکترونی d-d ۴۴
۳-۲-۲-۲- جهشهای الکترونی انتقال بار (CT) ۴۵
۳-۲-۳- بررسی طیف FT-IR لیگاند چهار دندانه ای بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (bpd) ۴۶
۳-۲-۴- بررسی طیف UV-Vis لیگاند باز شیف بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان (bpd) ۴۷
۳-۲-۵- بررسی طیف FT-IR کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان کبالت (II)، [Co^{II}(bpd)] ۴۸

۳-۲-۶- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان کبالت(II)، [Co^{II}(bpd)] ۴۹
۳-۲-۷- بررسی طیف FT-IR کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینوپروپان بیس (۴-متیل پیریدین) کبالت (III) تترافنیل بورات، [Co^{III}(bpd)(4-MPy)$_2$]BPh_4 ..... ۵۱
۳-۲-۸- بررسی طیف ^{1}H-NMR کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان بیس(۴-متیل پیریدین) کبالت (III) تترافنیل بورات، [Co^{III}(bpd)(4-MPy)$_2$]BPh_4 ..... ۵۲
۳-۲-۹- بررسی طیف UV-Vis کمپلکسهای باز- شیف ۵۵
۳-۲-۱۰- انواع لیگاندها ۵۶
۳-۲-۱۱- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان بیس (۴-متیل پیریدین) کبالت (III) تترافنیل بورات، [Co^{III}(bpd)(4-MPy)$_2$]BPh_4 ..... ۵۷
۳-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس های بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان کبالت (III) با لیگاندهای خنثی و آنیونی ایزوتیوسیانات ۵۸
۳-۳-۱- بررسی طیف FT-IR و UV-Vis کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان (ایزوتیوسیانات)(۴- متیل پیریدین) کبالت (III)، [Co^{III}(bpd)(NCS)(4-MPy)] ۵۹
۳-۳-۲- بررسی طیف FT-IR و UV-Vis کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (ایزوتیوسیانات)(پی پیریدین) کبالت (III)، [Co^{III}(bpd)(pprdn)(NCS)] ۵۹
۳-۳-۳- بررسی طیف FT-IR و UV-Vis کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (بنزیل آمین)(ایزوتیوسیانات) کبالت (III)، [Co^{III}(bpd)(Bzlan)(NCS)] ۶۰
۳-۳-۴- بررسی طیف FT-IR و UV-Vis کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان(ایزوتیوسیانات)(اتیل آمین) کبالت (III)، [Co^{III}(bpd)($etNH_2$)(NCS)] ۶۱
۳-۴- آنالیز عنصری ترکیب بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان(ایزوتیوسیانات) (اتیل آمین) کبالت (III)، [Co^{III}(bpd)($etNH_2$)(NCS)] ۶۲
۳-۵- نتیجه گیری ۶۳
۳-۵-۱- مقایسه ی فرکانس های کششی لیگاند ایزوتیوسیانات در حالت آزاد و در کمپلکس های [Co^{III}(bpd)(NCS^-)(Amin)] ۶۴
۳-۵-۲- بررسی طیفهای UV-Vis کمپلکسهای سنتز شده شامل NCS^- و بررسی نتایج حاصل از آن ۶۴
۳-۶- بررسی طیف های FT-IR و UV-Vis کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان کبالت (III) با لیگاندهای خنثی و آنیونی آزید ۶۵
۳-۶-۱- بررسی طیف های FT-IR و UV-Vis کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (آزید)(۴-متیل پیریدین) کبالت (III)، [Co^{III}(bpd)(N_3^-)(4-MPy)] ۶۵
۳-۶-۲- بررسی طیف های FT-IR و UV-Vis کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (آزید)(اتیل آمین) کبالت (III)، [Co^{III}(bpd)(N_3^-)($etNH_2$)] ۶۶
۳-۶-۳- بررسی طیف های FT-IR و UV-Vis کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینوپروپان(آزید)(بنزیل آمین) کبالت (III)، [Co^{III}(bpd)(N_3^-)(Bzlan)] ۶۷
۳-۷- نتیجه گیری کلی و پیشنهادات ۶۸

فهرست جداول

عنوان ..... **صفحه**

جدول ۳-۱- نتایج حاصل از آنالیز عنصری(CHN) برای کمپلکس $[Co^{III}(bpd)(etNH_2)(NCS)]$ ۶۲

جدول ۳-۲- مشخصات طیف FT-IR لیگاند و کمپلکسهای کبالت (III)، دارای لیگاند محوری NCS^- ۶۹

جدول ۳-۳- فرکانس کششی گروه C=N کبالت (III) دارای لیگاند محوری آزید ۶۹

جدول ۳-۴- مشخصات طیف FT-IR مربوط به ارتعاش کششی گروه آمینی NH و NH_2 درکمپلکسهای سنتز شده کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان) کبالت (III)، دارای لیگاند محوری N_3^- و NCS^-..... ۷۰

جدول۳-۵- فرکانس کششی گروه C=N لیگاند (bpd)، کمپلکس کبالت (II) و کمپلکس های کبالت (III) . ۷۰

جدول ۳-۶- مشخصات طیف الکترونی کمپلکسهای سنتز شد ۷۰

جدول ۳- ۷- بازده ی واکنش تشکیل کمپلکس های کبالت (III) ۷۱

فهرست شکل ها

عنوان ..... **صفحه**

شکل ۱-۱- ساختار کلی بازشیف ۲
شکل ۱-۲- واکنش دو مرحله ای تهیه بازشیف ۳
شکل۱-۳- سنتز لیگاند N، ′N- بیس (سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین ۶
شکل۱-۴- ساختار N، ′N- بیس (۳- متوکسی سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین ۷
شکل۱-۵- چند نوع باز- شیف و نام مخفف آنها ۷
شکل۱-۶- نمونه ای از لیگاند باز شیف دو دندانه نامتقارن ۸
شکل ۱-۷- بازهای شیف سه دندانه از نوع NNO و NOO کوئوردینه شونده ۹
۱-۸- نمونه هایی از لیگاندهای باز شیف چهاردندانه ۹
شکل۱-۹- نمونه ای از لیگاند باز- شیف پنج و شش دندانه ۱۰
شکل۱-۱۰- باز شیف هفت دندانه N_4O_3 غیر حلقوی ۱۰
شکل ۱-۱۱- دو نمونه از لیگاندهای باز شیف ماکروسیکلیک ۱۱
شکل۱-۱۲- سنتز لیگاند باز شیف از دی کتون و دی آمین با نسبت استوکیومتری(۲:۲) ۱۲
شکل۱-۱۳- نمونه هایی از پلیمرهای باز شیف ۱۲
شکل ۱-۱۴- ساختار برخی از لیگاندهای باز- شیف ۱۵
شکل ۱-۱۵-. لیگاندهای درشت حلقه ۱۶
شکل ۱-۱۶- نمونه هایی از بازهای- شیف غیر حلقوی ۱۹
شکل ۱-۱۷- سنتز به روش تمپلت ۲۰
شکل ۱-۱۸- N',N-بیس-۱و۲-سیکلوهگزیلین بیس(سالیسیلیدن ایمیناتو) کبالت (II) ۲۶
شکل ۱-۱۹- دو نمونه از لیگاند دارای سیستم مزدوج ۲۶
شکل ۱-۲۰- N– سالیسیلدن آنیلین ها به عنوان یکی از خانواده ترکیبات فتوکرومیک ۲۸
شکل ۱-۲۱- ساختار کمپلکس $Co^{II}(E)$ ۲۸
شکل ۱-۲۲- نمونه ای از لیگاند یون گزین ۲۹
شکل ۲-۱- سنتز لیگاند باز- شیف بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (bpd) ۳۲

شکل ۲-۲- سنتز کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان کبالت (II)، $Co^{II}(bpd)$ ۳۳
شکل ۲-۳-هوادهی کمپلکس $Co^{II}(bpd)$ ۳۴
شکل ۲-۴ کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان کبالت (III) ۳۴
حاوی لیگاندهای خنثی و آنیونی ایزوتیوسیانات ۳۴
شکل ۲-۵- کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان کبالت (III) با لیگاندهای خنثی و آنیونی آزید ۳۷
شکل ۳-۱- سنتز کمپلکس کبالت(II) ۴۱
شکل ۳-۲- سنتز کمپلکسهای کبالت (III) با لیگاند های محوری آنیونی و خنثی ۴۲
شکل ۳-۳- طیف FT-IR لیگاند بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان (bpd) ۴۷
شکل ۳-۵- طیف FT-IR کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان کبالت (II)، $[Co^{II}(bpd)]$ ۴۹
شکل ۳-۶- طیف UV-Vis بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان کبالت(II)، $[Co^{II}(bpd)]$ با غلظت ۰/۰۰۱ مولار و در حلال DMSO ۵۰
شکل ۳-۷- تشکیل کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان بیس (۴- متیل پیریدین) کبالت (III) تترافنیل بورات با هوادهی $Co^{II}(bpd)$ درحضور ۴- متیل پیریدین در حلال متانول ... ۵۱
شکل ۳-۸- طیف IR کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینوپروپان بیس(۴-متیل پیریدین) کبالت (III) تترافنیل بورات، $[Co^{III}(bpd)(4\text{-}MPy)_2]$ ۵۲
شکل ۳-۹- طیف ^1H-NMR کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان بیس (۴-متیل پیریدین) کبالت (III) تترافنیل بورات، $[Co^{III}(bpd)(4\text{-}MPy)_2]BPh_4$ در حلال DMSO ۵۴
شکل ۳-۱۰- طیف UV-Vis کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱- دی ایمینو پروپان بیس(۴-متیل پیریدین)کبالت (III) تترافنیل بورات، $[Co^{III}(bpd)(4\text{-}MPy)_2]BPh_4$ با غلظت ۰/۰۰۱ مولار در حلال DMSO ۵۸
شکل ۳-۱۱- طیف IR کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (ایزوتیوسیانات)(۴-متیل پیریدین) کبالت (III)، $[Co^{III}(bpd)(NCS)(4\text{-}MPy)]$ ۷۱
شکل ۳-۱۲- طیف IR کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (ایزوتیوسیانات)(پی پیریدین) کبالت (III)، $[Co^{III}(bpd)(pprdn)(NCS)]$ ۷۲
شکل ۳-۱۳- طیف IR کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان(بنزیل آمین) (ایزوتیوسیانات) کبالت (III)، $[Co^{III}(bpd)(Bzlan)(NCS)]$ ۷۲
شکل ۳-۱۴- طیف IR کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان(اتیل آمین) (ایزوتیوسیانات) کبالت (III)، $[Co^{III}(bpd)(NCS)(etNH_2)]$ ۷۳
شکل ۳-۱۵- طیف IR کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱ -دی ایمینو پروپان (آزید) (۴-متیل پیریدین) کبالت (III)، $[Co^{III}(bpd)(N_3)(4\text{-}MPy)]$ ۷۳

شکل ۳-۱۶- طیف IR کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (آزید)
(اتیل آمین) کبالت (III)، [$Co^{III}(bpd)(N_3)(etNH_2)$] ۷۴
شکل ۳-۱۷- طیف IR کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (آزید)
(بنزیل آمین) کبالت (III)، [$Co^{III}(bpd)(N_3)(Bzlan)$] ۷۴
شکل ۳-۱۸- طیف UV-Vis کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان
(ایزوتیوسیانات)(۴-متیل پیریدین) کبالت (III)، [$Co^{III}(bpd)(NCS)(4\text{-}MPy)$] با غلظت ۰/۰۰۱ مولار در
حلال DMSO ۷۵
شکل ۳-۱۹- طیف UV-Vis کمپلکس کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو
پروپان(ایزوتیوسیانات)(پی پیریدین) کبالت (III)، [$Co^{III}(bpd)(pprdn)(NCS)$] با غلظت ۰/۰۰۱ مولار در
حلال DMSO ۷۵
شکل ۳-۲۰- طیف UV-Vis کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (بنزیل
آمین) (ایزوتیوسیانات)کبالت (III)، [$Co^{III}(bpd)(Bzlan)(NCS)$] با غلظت ۰/۰۰۱ مولار در حلال DMSO.. ۷۶
شکل ۳-۲۱- طیف UV-Vis کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان(اتیل آمین)
(ایزوتیوسیانات) کبالت (III)، [$Co^{III}(bpd)(NCS)(etNH_2)$] با غلظت ۰/۰۰۱ مولار در حلال DMSO ۷۶
شکل ۳-۲۲- طیف UV-Vis کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان(آزید)
(۴-متیل پیریدین) کبالت (III)، [$Co^{III}(bpd)(N_3)(4\text{-}MPy)$] با غلظت ۰/۰۰۱ مولار در حلال DMSO..... ۷۷
شکل ۳-۲۳- طیف UV-Vis کمپلکس بیس(پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان (آزید)
(اتیل آمین) کبالت (III)، [$Co^{III}(bpd)(N_3)(etNH_2)$] با غلظت ۰/۰۰۱ مولار در حلال DMSO..... ۷۷
شکل ۳-۲۴- طیف UV-Vis کمپلکس بیس (پیرول-۲-کربوکسی آلدهید)-۳،۱-دی ایمینو پروپان
(آزید)(بنزیل آمین) کبالت (III)، [$Co^{III}(bpd)(N_3)(Bzlan)$] با غلظت ۰/۰۰۱ مولار در حلال DMSO ۷۸

فصل اول

مقدمه

۱-۱- باز- شیف

ترکیباتی که دارای گروه آزومتین می باشند (-C=N-) و اغلب از تراکم یک آمین نوع اول با یک ترکیب کربونیل فعال (آلدهید یا کتون) تهیه می‌شوند باز شیف نامیده میشوند. بازهای شیف ایمین هایی با فرمول کلی C=N-R هستند [۱].

بازهای شیف کاربردهای فراوانی در سنتز مواد آلی دارند که مهمترین آنها عبارتند از :

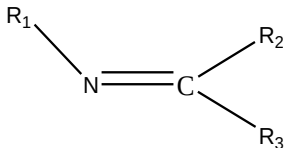
تبدیل مواد آلی به آمین ها

واکنش افزایشی به پیوند دوگانه کربن- نیتروژن (C=N)

دیمریزاسیون رادیکالی

افزایش به گروه کربونیل کتون ها و ... [۲ و ۳]

بازهای شیف عوامل کوئوردینه کننده ی خوبی بوده که در آنها یک گروه عاملی مناسب مانند OH در مجاورت محل تراکم با یون فلزی وارد واکنش می شود. اغلب خواص این شیف بازها به علت حضور پیوند برهم کنشی درون مولکولی OH…N ونیز برهم‌کنش سیستم مزدوج بخش آروماتیکی و پیوند هیدروژنی مذکور می باشد. این ترکیب ها دارای اتم های دهنده ای چون S، N، O می باشند. ساختار کلی باز شیف در شکل (۱-۱) آورده شده است [۴].



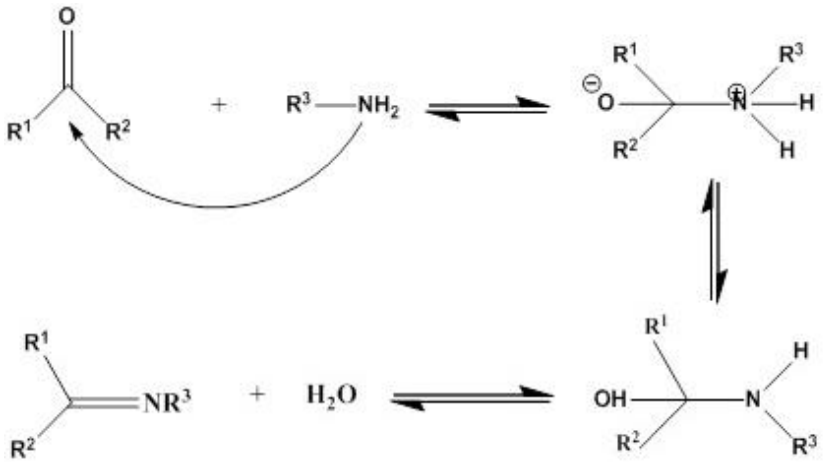
شکل ۱-۱- ساختار کلی بازشیف

R_1, R_2, R_3 = آلکیل یا آریل

بازهای شیف گسترده‌ترین ترکیبات آلی هستند. آنها به عنوان رنگینه، کاتالیزور، حد واسط‌ها در سنتزهای آلی و به عنوان پایدارکننده‌های پلیمر استفاده می‌شوند [۵]. بازهای شیف در عین

منحصر بفرد بودن، خواص شیمیایی مشابه با آلدهیدها و کتون‌ها دارند. برخی ایمین‌ها به صورت کریستال‌های مایع می‌باشند. این ترکیب‌ها با داشتن استخلاف‌هایی نظیر N-بنزیلیدن آنیلین[1] قادرند به طور موازی تشکیل گروه‌های با جهت‌گیری متفاوت بدهند [۶]. همچنین ایمین‌ها خاصیت فتوتروپی[2] و ترموتروپی[3] از خود بروز می‌دهند. برای نمونه ایمین‌های حاوی N- سالیسیلیدن آنیلین[4] دارای چنین رفتاری می‌باشند [۷].

واکنش تهیه باز شیف، برگشت‌پذیر و دو مرحله‌ای است مرحله اول از طریق حدواسط کربینول‌آمین پیش می‌رود و مرحله دوم آب زدایی آن می‌باشد (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲- واکنش دو مرحله‌ای تهیه بازشیف

مکانیسم حذف آب از همی‌آمینال، با پروتون‌دار شدن گروه هیدروکسیل آغاز می‌شود. پروتوندار شدن نیتروژنی که خاصیت بازی بیش‌تری دارد، به برگشت واکنش و تشکیل ترکیب کربونیل‌دار منجر می‌شود، سپس حذف آب و پروتون زدایی از یون ایمینیوم واسطه اتفاق می-

[1] N-benzylideneaniline

[2] تغییر رنگ مواد در اثر نور

[3] تغییر رنگ مواد در اثر گرما

[4] N-salicylideneaniline

افتد (شکل ۱-۲) [۸ و ۹]. بازهای شیف که دارای استخلاف‌های آریل هستند اساساً پایدارترند و آسانتر سنتز می‌شوند و حلالیت آنها بیشتر است، درحالی که ترکیبات شامل استخلاف‌های آلکیل نسبتاً ناپایدارند. بازهای شیف به‌دست آمده از آلدهیدهای آلیفاتیک ناپایدارند و پلیمر می‌شوند، اما بازهای شیف ناشی از آلدهیدهای آروماتیک به دلیل داشتن سیستم مزدوج مؤثر پایدارترند [۱۰].

۱-۱-۱- رفتار مغناطیسی

از روی داده های مغناطیسی می توان اطلاعات مفیدی نظیر آرایش الکترونی، عدد اکسایش و نیز ساختار ترکیبات کوئوردیناسیون به دست آورد. از برهم کنش ترکیبات کوئوردیناسیونی با میدان مغناطیسی، می توان از تعداد الکترون های جفت نشده ی آنها مطلع شد و به دنبال آن عدد اکسایش اتم مرکزی را تعیین کرد. همچنین داده های مغناطیسی در تعیین ساختار کمپلکس ها نیز موثرند. مثلا کمپلکس های چهار کوئوردینه نیکل (II) در صورت دیامغناطیس بودن، ساختار مسطح مربعی دارند. درحالی که اگر رفتار پارامغناطیس داشته باشند، دارای ساختار چهاروجهی هستند [۱۱].

کلیه مواد شیمیایی بر اساس برهم‌کنش با میدان مغناطیسی به چهار دسته طبقه بندی می شوند:

الف) اجسام دیامغناطیس: چنانچه این دسته مواد در میدان مغناطیسی قرار بگیرند به سمت خارج میدان حرکت می کنند. به عبارت بهتر از طرف میدان دفع می شوند.

ب) اجسام پارامغناطیس: این دسته مواد اگر در میدان مغناطیسی قرار بگیرند به سمت میدان کشیده می شوند. به عبارت بهتر از طرف میدان جذب می شوند. این دسته مواد حتی با از بین رفتن میدان مغناطیسی، رفتار مغناطیسی خود را حفظ می‌کنند.

پ) اجسام فرّومغناطیس: این دسته مواد اگر در میدان مغناطیسی قرار بگیرند به شدت به سمت میدان کشیده می شوند. به عبارت بهتر قویاً از طرف میدان جذب می شوند. این دسته مواد حتی با از بین رفتن میدان مغناطیسی، رفتار مغناطیسی خود را حفظ می کنند.

ت) اجسام آنتی فرّومغناطیس: این دسته مواد اگر در میدان مغناطیسی قرار بگیرند بشدت از طرف میدان دفع می شوند. در این دسته مواد علی رغم رفتار شدید مغناطیسی، گشتاور مغناطیسی در آنها بسیار کم است [۱۱].

۱-۱-۲- تاریخچه بازهای شیف

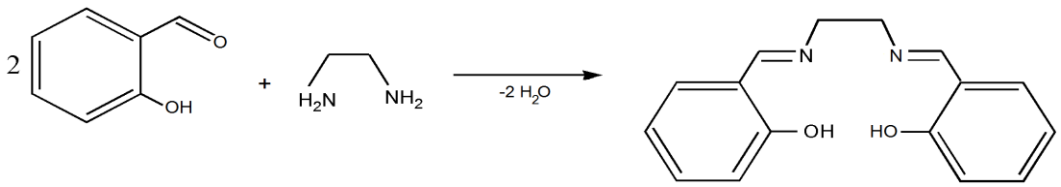
تاریخ تهیه اولین ترکیب باز شیف به سال ۱۸۴۰ برمی‌گردد که اتلینگ[5] از واکنش نمک استات مس (II) با سالیسیل‌آلدهید و آمین محصول جامد سبز تیره‌ای را جداسازی کرده و نام آن‌را بیس (سالیسیل‌آلدیمینو) مس (II) گذاشت. سپس هوگوشیف مشتقات آریل و فنیل این ترکیبات را در سال ۱۸۶۹ سنتز و جداسازی نمود و نشان داد که نسبت لیگاند به فلز در این ترکیبات ۲:۱ می‌باشد. به این ترتیب شیف روش تهیه موثر کمپلکس‌های فلزی سالیسیل‌آلدهید با آمین‌های نوع اول را کشف کرد و ترکیب‌های دیگری را از تراکم اوره با سالیسیل‌آلدهید به دست آورد. کمپلکس‌های دیگری از همین نوع با مشتقات بنزیل و متیل در حلال الکل توسط دلپین[6] در سال ۱۸۹۹ تهیه گردیدند و بررسی ساختار این ترکیبات استوکیومتری ۲:۱ لیگاند به فلز را تائید نمود [۱۲]. در دو دهه اخیر، انواع زیادی از بازهای شیف متقارن مشتق شده از سالیسیل‌آلدهید تهیه و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بررسی منابع بیانگر این واقعیت است که با آن‌که از زمان تهیه و شناسایی اولین بازهای شیف بیش از یک قرن می‌گذرد، ولی مطالعات در

[5] Etling
[6] Delepine

زمینه سنتز انواع جدید متقارن و نامتقارن این ترکیبات و نیز بررسی خواص آن‌ها از اوایل دهه هفتاد تاکنون از شدت بیشتری برخوردار بوده است [۱۳].

۱-۱-۳- نامگذاری ترکیبات باز شیف

برای نامگذاری این ترکیبات ترجیحاً از نام اختصاری استفاده می‌کنند که این نام از مواد اولیه کربونیل‌دار یا آمینی گرفته می‌شود که در ابتدا نام پیش ماده‌ی کربونیل‌دار و سپس نام آمین استفاده شده ذکر می‌شود. مثلا از تراکم ۲-هیدروکسی بنزآلدهید و اتیلن دی آمین باز شیفی حاصل می‌شود که N،N′–بیس(سالیسیلیدین) اتیلن‌دی‌آمین نام دارد (شکل۱-۳)، در حالی‌که این باز شیف به اختصار سالن[۷] نامیده می‌شود.



شکل۱-۳- سنتز لیگاند N، N′- بیس (سالیسیلیدین) اتیلن‌دی آمین [۱۴]

اگر استخلاف ساده‌ای به باز شیف اضافه شود، قبل از نام اختصاری باز شیف اولیه، نام گروه استخلاف شده آورده می‌شود. به عنوان مثال از تراکم ۲-هیدروکسی ۳-متوکسی بنزآلدهید با اتیلن‌دی‌آمین بازشیفی حاصل می‌شود که N،N′- بیس(۳-متوکسی سالیسیلیدین)[۸] اتیلن‌دی‌آمین نام دارد. درحالی‌که این ترکیب به اختصار ۳-متوکسی ساالن نامیده می‌شود (شکل ۱-۴) [۱۵].

[7] Salen
[8] 3-metoxysalen