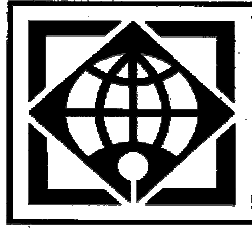


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَالْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
بَدَأَ خَلْقَ الْإِنسَانِ مِنْ طِينٍ
فَلْيُحْيِيهِ

دانشگاه بین المللی امام خمینی



IMAM KHOMEINI
INTERNATIONAL UNIVERSITY

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی معدنی

عنوان:

سنتز کمپلکس های جدید پلاتین با لیگاندهای نیتروژن دار

و بررسی خواص بیولوژیکی آنها

استاد راهنما:

دکتر شهريار غمامی

اساتیدمشاور:

دکتر سعید کاویانی

دکتر مسعود سلیمانی

نگارش:

محمد رضا رضاخانی

شهریور ۱۳۸۸

چکیده:

در پژوهش حاضر، تعدادی از کمپلکس های معدنی پلاتین با لیگاندهای شیف باز متقارن و نامتقارن چهاردندانه ای سنتز شده است. ساختار کمپلکس ها و لیگاندهای سنتز شده در این پروژه با استفاده از طیف بینی IR، UV/Visible، $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ و برخی خواص فیزیکی دیگر شناسایی شدند. پلاتین از طریق پیوند داتیو با اتم های N و O لیگاندها کئوردینه می شود. فعالیت ضد سرطانی کمپلکس ها از طریق سلول سرطانی MCF-7 با استفاده از تست MTT انجام شد. نتایج مطالعه، برخی از این ترکیبات را به عنوان مدل های مناسب برای طراحی ترکیبات ضد توموری جدید پیشنهاد می کند. همچنین نتایج نشان داد که برخی از این ترکیبات دارای خواص ضد سرطانی نبودند که این مسئله نشان دهنده این است که باید ترکیباتی با غلظت بالاتر تهیه گردد. همچنین مشخص گردید کیلیت شدن باعث ایجاد تغییرات چشمگیری در خواص بیولوژیکی لیگاندها و نیز جزء فلزی کمپلکس می شود. بنابراین می توان با استفاده از عوامل کیلیت ساز و تشکیل کمپلکس با لیگاندهای چنددندانه از اثرات سمیت پلاتین کاست.

کلیدواژه: کمپلکس پلاتین، لیگاند نیتروژن دار، سنتز، لیگاندهای شیف بازچهار دندانه ای، خواص ضد سرطان،

سمیت سلولی، سنجش MTT

فصل اول

مقدمه و تئوری	۱
۱-۱- پلاتین	۱
۱-۱-۱- تاریخچه	۱
۱-۱-۲- پیدایش	۲
۱-۱-۳- خصوصیات قابل توجه	۲
۱-۱-۴- کاربردها	۳
۱-۱-۵- ایزوتوپها	۳
۲-۱- مروری بر شیمی کئوردینانسیون پلاتین	۳
۲-۱-۱- کمپلکس های پلاتین	۴
۳-۱- بررسی روش های سنتز کمپلکس های پلاتین	۵
۳-۱-۱- بررسی اثر ترانس	۵
۳-۱-۲- واکنشهای جاننشینی در کمپلکسهای مسطح مربع	۶
۳-۱-۳- بررسی مکانیسم واکنش	۶
۳-۱-۴- روشهای سنتز کمپلکسهای سیس و ترانس (Pt(II) و Pt(IV)	۹
۳-۱-۵- استفاده از $K_2[PtCl_4]$	۱۰
۴-۱- طیف بینی کمپلکس های سیس و ترانس پلاتین	۱۱
۴-۱-۱- طیف زیر قرمز	۱۱
۴-۱-۲- طیف بینی الکترونی فرا بنفش-مرئی	۱۲
۵-۱- سرطان	۱۴
۵-۱-۱- تاریخچه	۱۵
۵-۱-۲- تعریف سرطان	۱۵
۵-۱-۳- تکثیر بی رویه سلول ها در سرطان	۱۸
۵-۱-۴- همه گیر شناسی	۱۹
۶-۱- بررسی سلول سرطانی	۱۹
۶-۱-۱- مورفولوژی سلول سرطانی	۲۰
۶-۱-۲- تغییرات بیوشیمیایی سلول های سرطانی	۲۰
۷-۱- شیمی درمانی	۲۱
۷-۱-۱- پیشینه	۲۱
۷-۱-۲- اساس و مبنای عملکرد	۲۲
۷-۱-۳- عوارض شیمی درمانی	۲۲
۷-۱-۴- طرح های معالجه ا ی	۲۳
۷-۱-۵- انواع دارو های شیمی درمانی	۲۴
۸-۱- شیف بازها	۲۵

۲۵	۱-۸-۱- تعریف.
۲۵	۲-۸-۱- تهیه شیف بازها
۲۶	۳-۸-۱- مکانیسم تشکیل شیف بازها.
۲۷	۴-۸-۱- روش های شناسایی لیگاندها و کمپلکس های شیف باز
۲۷	۵-۸-۱- بررسی ساختار الکترونی شیف بازهای اورتوهیدروکسی
۲۹	۶-۸-۱- انواع شیف بازها
۳۱	۷-۸-۱- تهیه کمپلکس های شیف باز
۳۲	۸-۸-۱- طیف بینی ساختارهای شیف باز
۳۲	۹-۸-۱- کاربرد لیگاندها و کمپلکس های شیف باز
۳۴	۹-۱- پلاتین و سرطان
۳۴	۱-۹-۱- سیس پلاتین
۳۴	۲-۹-۱- رابطه فعالیت با ساختار در کمپلکس های سیس و ترانس پلاتین
۳۵	۳-۹-۱- کمپلکس های ترانس فعال در مقابل سرطان
۳۶	۴-۹-۱- کمپلکس های باردار و خاصیت ضد سرطانی
۳۶	۵-۹-۱- کمپلکس های دارای اتم های پلاتین تک اتمی
۳۷	۶-۹-۱- کمپلکس هایی با لیگاند خنثی و غیر آمین
۳۸	۷-۹-۱- روابط جدید ساختار فعالیت تا سال ۱۹۹۷
۳۸	۹-۹-۱- سینتیک اتصال به DNA برای سیس پلاتین
۳۸	۱۰-۱- داروهای حاوی ترکیبات پلاتین مورد استفاده در کشور ایران
۴۱	۱۱-۱- معرفی داروهای حاوی پلاتین در مطالعات بالینی
۴۳	۱۲-۱- کمپلکس های سایر فلزات به عنوان داروی ضد سرطان
۴۵	۱۳-۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سیس پلاتین
۴۷	۱۴-۱- کشت سلولی
۴۷	۱-۱۴-۱- رده سلولی سرطان پستانی انسانی MCF-7
۴۷	۲-۱۴-۱- تاثیر سیس پلاتین بر سلولهای MCF-7

فصل دوم

۴۹	۲- بخش تجربی
۴۹	۱-۲- مواد و تجهیزات به کاررفته
۴۹	۱-۱-۲- مواد شیمیایی
۴۹	۲-۱-۲- تجهیزات مورد استفاده
۵۰	۲-۲- سنتز و شناسایی لیگاندها و کمپلکس های مورد مطالعه
۵۰	۱-۲-۲- سنتز و شناسایی شیف باز BHBPD
۵۰	۲-۲-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۵۱	۳-۲-۲- شواهد طیفی
۵۱	۱-۳-۲-۲- طیف NMR
۵۲	۲-۳-۲-۲- طیف IR
۵۲	۳-۳-۲-۲- طیف UV/Vis
۵۳	۳-۲- کمپلکس Pt[BHBPD]

۵۳ روش تهیه	۱-۳-۲
۵۴ خواص فیزیکی و شیمیایی	۲-۳-۲
۵۴ شواهد طیفی	۳-۳-۲
۵۴ طیف NMR	۱-۳-۳-۲
۵۵ طیف IR	۲-۳-۳-۲
۵۶ طیف UV/Vis	۳-۳-۳-۲
۵۷ ساختار پیشنهادی	۴-۳-۲
۵۷ سنتز و شناسایی شیف باز MHBPD	۴-۲
۵۸ خواص فیزیکی و شیمیایی	۱-۴-۲
۵۹ شواهد طیفی	۲-۴-۲
۵۹ طیف NMR	۱-۲-۴-۲
۶۰ طیف IR	۲-۲-۴-۲
۶۱ طیف UV/Vis	۳-۲-۴-۲
۶۲ کمپلکس Pt[MHBPD]	۵-۲
۶۲ روش تهیه	۱-۵-۲
۶۲ خواص فیزیکی و شیمیایی	۲-۵-۲
۶۲ شواهد طیفی	۳-۵-۲
۶۲ طیف NMR	۱-۳-۵-۲
۶۳ طیف IR	۲-۳-۵-۲
۶۵ طیف UV/Vis	۳-۳-۵-۲
۶۶ ساختار پیشنهادی	۴-۵-۲
۶۶ سنتز و شناسایی شیف باز CHBPhD	۶-۲
۶۷ خواص فیزیکی و شیمیایی	۱-۶-۲
۶۸ شواهد طیفی	۲-۶-۲
۶۸ طیف NMR	۱-۲-۶-۲
۶۹ طیف IR	۲-۲-۶-۲
۶۹ طیف UV/Vis	۳-۲-۶-۲
۷۰ کمپلکس Pt[CHBPhD]	۷-۲
۷۰ روش تهیه	۱-۷-۲
۷۰ خواص فیزیکی و شیمیایی	۲-۷-۲
۷۱ شواهد طیفی	۳-۷-۲
۷۱ طیف NMR	۱-۳-۷-۲
۷۲ طیف IR	۲-۳-۷-۲
۷۳ طیف UV/Vis	۳-۳-۷-۲
۷۴ سنتز و شناسایی شیف باز BHBED	۸-۲
۷۵ خواص فیزیکی و شیمیایی	۱-۸-۲
۷۶ شواهد طیفی	۲-۸-۲
۷۶ طیف NMR	۱-۲-۸-۲
۷۷ طیف IR	۲-۲-۸-۲
۷۷ طیف UV/Vis	۳-۲-۸-۲

۷۸	۹-۲- کمپلکس [Pt[BHBED]
۷۸	۱-۹-۲- روش تهیه
۷۸	۲-۹-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۷۹	۳-۹-۲- شواهد طیفی
۷۹	۱-۳-۹-۲- طیف NMR
۸۰	۲-۳-۹-۲- طیف IR
۸۱	۳-۳-۹-۲- طیف UV/Vis
۸۲	۴-۹-۲- ساختار پیشنهادی
۸۲	۱-۱۰-۲- روش تهیه لیگاندهای چهاردندانه ای نامتقارن
۸۲	۱-۱۰-۲- تهیه ۱- (۲-پیریدیل)-۳-تیا ۵-آمینو پنتان (Pyta)
۸۳	۲-۱۰-۲- تهیه لیگاندهای چهاردندانه ای نامتقارن (NSNO)
۸۳	۳-۱۰-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۸۴	۴-۱۰-۲- شواهد طیفی
۸۴	۱-۴-۱۰-۲- طیف NMR
۸۵	۲-۴-۱۰-۲- طیف IR
۸۶	۱۱-۲- شناسایی شیف باز [Pyta(Sal)(Cl)]
۸۶	۱-۱۱-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۸۷	۲-۱۱-۲- طیف NMR
۸۸	۳-۱۱-۲- طیف IR
۸۸	۴-۱۱-۲- طیف UV/Visible
۸۹	۱۲-۲- کمپلکس [Pt[Pyta(Sal)(Cl)]
۸۹	۱-۱۲-۲- روش تهیه
۸۹	۲-۱۲-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۹۰	۳-۱۲-۲- شواهد طیفی
۹۰	۱-۳-۱۲-۲- طیف NMR
۹۱	۲-۳-۱۲-۲- طیف IR
۹۲	۴-۳-۱۲-۲- طیف UV/Vis
۹۳	۴-۱۲-۲- ساختار پیشنهادی
۹۳	۱۳-۲- شناسایی شیف باز [Pyta(Sal)(Br)]
۹۳	۱-۱۳-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۹۴	۲-۱۳-۲- طیف IR
۹۴	۳-۱۳-۲- طیف UV/Visible
۹۵	۱۴-۲- کمپلکس [Pt[Pyta(Sal)(Br)]
۹۵	۱-۱۴-۲- روش تهیه
۹۵	۲-۱۴-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۹۶	۳-۱۴-۲- شواهد طیفی
۹۶	۱-۳-۱۴-۲- طیف NMR
۹۷	۲-۳-۱۳-۲- طیف IR
۹۸	۴-۳-۱۳-۲- طیف UV/Vis
۹۹	۴-۱۴-۲- ساختار پیشنهادی

۹۹	۱۵-۲- شناسایی شیف باز [Pyta(Sal)(NO ₂)]
۹۹	۱-۱۵-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۱۰۰	۲-۱۵-۲- طیف IR
۱۰۰	۳-۱۵-۲- طیف UV/Visible
۱۰۱	۱۶-۲- کمپلکس [Pt[Pyta(Sal)(NO ₂)]
۱۰۱	۱-۱۶-۲- روش تهیه
۱۰۱	۲-۱۶-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۱۰۲	۳-۱۶-۲- شواهد طیفی
۱۰۲	۱-۳-۱۶-۲- طیف NMR
۱۰۳	۲-۳-۱۶-۲- طیف IR
۱۰۴	۴-۳-۱۶-۲- طیف UV/Vis
۱۰۵	۴-۱۶-۲- ساختار پیشنهادی
۱۰۵	۱۷-۲- لیگاندهای (NHBIH) و (NNBIH)
۱۰۶	۱-۱۷-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۱۰۷	۲-۱۷-۲- شواهد طیفی
۱۰۷	۱-۲-۱۷-۲- طیف NMR
۱۰۸	۲-۲-۱۷-۲- طیف IR
۱۱۰	۳-۲-۱۷-۲- طیف UV/Vis
۱۱۱	۱۸-۲- کمپلکس [Pt[(NHBIH) ₂]
۱۱۱	۱-۱۸-۲- روش تهیه
۱۱۱	۲-۱۸-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۱۱۱	۳-۱۸-۲- شواهد طیفی
۱۱۱	۱-۳-۱۸-۲- طیف NMR
۱۱۲	۲-۳-۱۸-۲- طیف IR
۱۱۴	۴-۳-۱۸-۲- طیف UV/Vis
۱۱۵	۴-۱۸-۲- ساختار پیشنهادی
۱۱۵	۱۹-۲- کمپلکس [Pt[(NNBIH) ₂]
۱۱۵	۱-۱۹-۲- روش تهیه
۱۱۵	۲-۱۹-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۱۱۶	۳-۱۹-۲- شواهد طیفی
۱۱۶	۱-۳-۱۹-۲- طیف NMR
۱۱۷	۲-۳-۱۹-۲- طیف IR
۱۱۸	۴-۳-۱۹-۲- طیف UV/Vis
۱۱۹	۴-۱۹-۲- ساختار پیشنهادی
۱۱۹	۲۰-۲- لیگاندهای دیگر
۱۱۹	۱-۲۰-۲- سنتز و شناسایی شیف باز (BHBPD)
۱۲۰	۲-۲۰-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۱۲۰	۳-۲۰-۲- شواهد طیفی
۱۲۰	۱-۳-۲۰-۲- طیف NMR
۱۲۲	۲-۳-۲۰-۲- طیف IR

۱۲۳UV/Visible طیف ۳-۳-۲۰-۲
۱۲۴ ساختار بلوری ۴-۲۰-۲
۱۲۴ سنتز و شناسایی شیف باز (MHBPd) ۱-۲۱-۲
۱۲۵ خواص فیزیکی و شیمیایی ۲-۲۱-۲
۱۲۶ شواهد طیفی ۳-۲۱-۲
۱۲۶ NMR طیف ۱-۳-۲۱-۲
۱۲۷ IR طیف ۲-۳-۲۱-۲
۱۲۸ UV/Visible طیف ۳-۳-۲۱-۲
۱۲۹ سنتز و شناسایی شیف باز (MHBPd) ۱-۲۲-۲
۱۳۰ خواص فیزیکی و شیمیایی ۲-۲۲-۲
۱۳۰ شواهد طیفی ۳-۲۲-۲
۱۳۰ NMR طیف ۱-۳-۲۲-۲
۱۳۲ IR طیف ۲-۳-۲۲-۲
۱۳۳ UV/Visible طیف ۳-۳-۲۲-۲
۱۳۴ سنتز و شناسایی شیف باز (BHPd) ۱-۲۳-۲
۱۳۵ خواص فیزیکی و شیمیایی ۲-۲۳-۲
۱۳۶ شواهد طیفی ۳-۲۳-۲
۱۳۶ NMR طیف ۱-۳-۲۳-۲
۱۳۷ IR طیف ۲-۳-۲۳-۲
۱۳۷ UV/Visible طیف ۳-۳-۲۳-۲
۱۳۸ سنتز و شناسایی شیف باز (SAPd) ۱-۲۴-۲
۱۳۹ خواص فیزیکی و شیمیایی ۲-۲۴-۲
۱۳۹ شواهد طیفی ۳-۲۴-۲
۱۳۹ NMR طیف ۱-۳-۲۴-۲
۱۴۰ IR طیف ۲-۳-۲۴-۲
۱۴۱ UV/Visible طیف ۳-۳-۲۴-۲
۱۴۴ کشت سلولی ۲-۲۵-۲
۱۴۴ مواد و ابزار مورد نیاز ۱-۲۵-۲
۱۴۴ ابزار مورد نیاز ۱-۱-۲۵-۲
۱۴۸ مواد مورد نیاز ۲-۱-۲۵-۲
۱۴۸ بررسی فعالیت ضد سرطانی ۲-۲۶-۲
۱۴۸ مراحل کشت سلولی ۱-۲۶-۲
۱۴۸ مراحل ساخت محیط کشت ۲-۲۶-۲
۱۴۸ واکشت دادن سلولها ۲-۲۶-۲
۱۴۹ طرز تهیه PBS ۳-۲۶-۲
۱۴۹ رسم منحنی رشد ۴-۲۶-۲
۱۵۱ شمارش سلول ها ۵-۲۶-۲
۱۵۱ دفریز کردن کرایو ویال حاوی سلول ها ۶-۲۶-۲
۱۵۲ سنجش MTT ۲۷-۲
۱۵۳ اساس تست MTT ۲۸-۲

۱۵۴.....	۲۹-۲- سنجش سمیت سلولی کمپلکس ها.....
	فصل سوم
۱۵۷.....	۳- بحث و نتیجه گیری.....
۱۵۷.....	۳-۱- روش سنتز کمپلکس های پلاتین با لیگاندهای نیتروژن دار.....
۱۵۷.....	۳-۲- مطالعات طیف سنجی و شتاسایی و تأیید ساختار کمپلکس های سنتز شده.....
۱۵۷.....	۳-۲-۱- طیف IR.....
۱۵۹.....	۳-۲-۲- طیف NMR.....
۱۵۹.....	۳-۲-۳- طیف UV/Vis.....
۱۵۹.....	۳-۳- بررسی فعالی ضد توموری کمپلکس های سنتز شده.....
۱۶۱.....	۳-۴- پیشنهادات.....

فهرست طیف ها

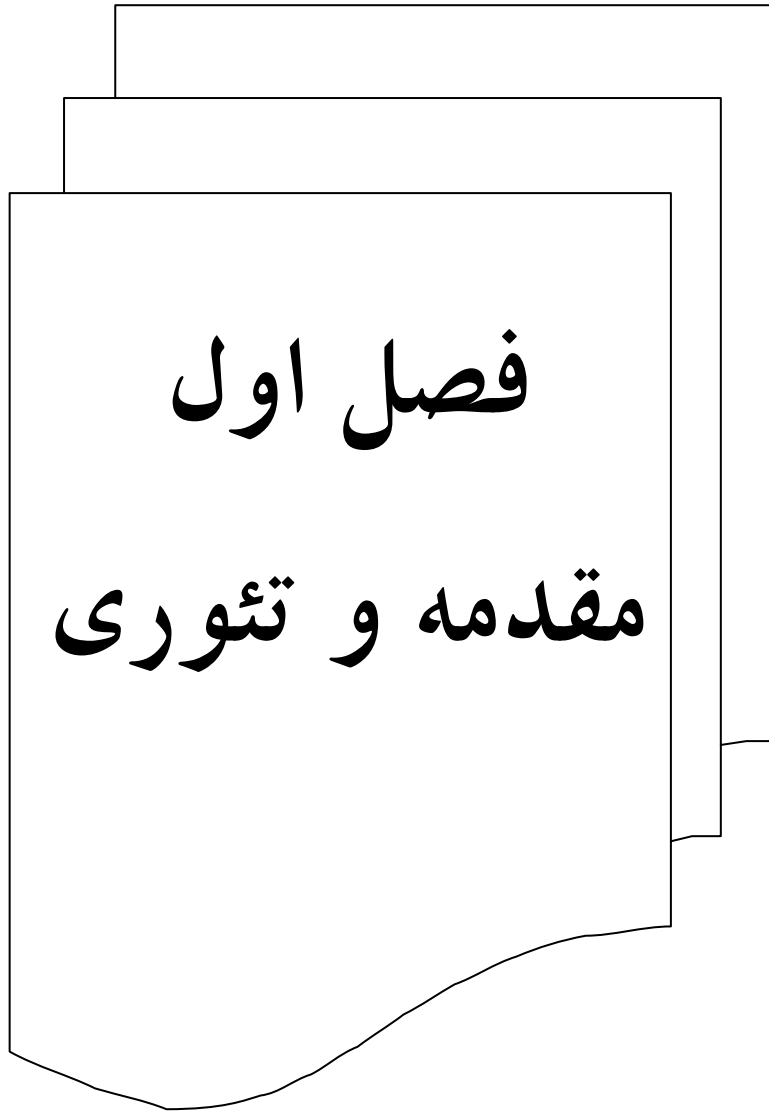
شماره صفحه

عناوین

۵۱	طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند (BHBPD).....
۵۲	طیف IR لیگاند (BHBPD).....
۵۳	طیف UV/Vis لیگاند (BHBPD).....
۵۴	طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس [Pt(BHBPD)].....
۵۵	طیف IR کمپلکس [Pt(BHBPD)].....
۵۶	طیف UV/Vis کمپلکس [Pt(BHBPD)].....
۵۹	طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند (MHBPD).....
۶۰	طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند (MHBPD).....
۶۰	طیف IR لیگاند (MHBPD).....
۶۱	طیف UV/Vis لیگاند (MHBPD).....
۶۳	طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس [Pt(MHBPD)].....
۶۴	طیف IR کمپلکس [Pt(MHBPD)].....
۶۵	طیف UV/Vis کمپلکس [Pt(MHBPD)].....
۶۸	طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند (CHBPhD).....
۶۹	طیف IR لیگاند (CHBPhD).....
۷۰	طیف UV/Vis لیگاند (CHBPhD).....
۷۱	طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس [Pt(CHBPhD)].....
۷۲	طیف IR کمپلکس [Pt(CHBPhD)].....
۷۳	طیف UV/Vis کمپلکس [Pt(CHBPhD)].....

۷۶	طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند (BHBED).....
۷۷	طیف IR لیگاند (BHBED).....
۷۸	طیف UV/Vis لیگاند (BHBED).....
۷۹	طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس [Pt(BHBED)].....
۸۰	طیف IR کمپلکس [Pt(BHBED)].....
۸۱	طیف UV/Vis کمپلکس [Pt(BHBED)].....
۸۴	طیف $^1\text{H-NMR}$ پیش ماده آمینی (Pyta).....
۸۵	طیف $^{13}\text{C-NMR}$ پیش ماده آمینی (Pyta).....
۸۶	طیف IR پیش ماده آمینی (Pyta).....
۸۷	طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند Pyta(Sal)(Cl).....
۸۸	طیف IR لیگاند Pyta(Sal)(Cl).....
۸۹	طیف UV/Vis لیگاند Pyta(Sal)(Cl).....
۹۰	طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس Pt[Pyta(Sal)(Cl)].....
۹۱	طیف IR کمپلکس Pt[Pyta(Sal)(Cl)].....
۹۲	طیف UV/Vis کمپلکس Pt[Pyta(Sal)(Cl)].....
۹۴	طیف IR لیگاند Pyta(Sal)(Br).....
۹۵	طیف UV/Vis لیگاند Pyta(Sal)(Br).....
۹۶	طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس Pt[Pyta(Sal)(Br)].....
۹۷	طیف IR کمپلکس Pt[Pyta(Sal)(Br)].....
۹۸	طیف UV/Vis کمپلکس Pt[Pyta(Sal)(Br)].....
۱۰۰	طیف IR لیگاند Pyta(Sal)(NO ₂).....
۱۰۱	طیف UV/Vis لیگاند Pyta(Sal)(NO ₂).....
۱۰۲	طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس Pt[Pyta(Sal)(NO ₂)].....
۱۰۳	طیف IR کمپلکس Pt[Pyta(Sal)(NO ₂)].....
۱۰۴	طیف UV/Vis کمپلکس Pt[Pyta(Sal)(NO ₂)].....
۱۰۷	طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند (NHBIH).....
۱۰۸	طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند (NNBIH).....

۱۰۹.....	طیف IR لیگاند (NHBIH)
۱۰۹.....	طیف IR لیگاند (NNBIH)
۱۱۰.....	طیف UV/Vis لیگاند (NHBIH)
۱۱۰.....	طیف UV/Vis لیگاند (NNBIH)
۱۱۲.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $\text{Pt}[(\text{NHBIH})_2]$
۱۱۳.....	طیف IR کمپلکس $\text{Pt}[(\text{NHBIH})_2]$
۱۱۴.....	طیف UV/Vis کمپلکس $\text{Pt}[(\text{NHBIH})_2]$
۱۱۶.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $\text{Pt}[(\text{NNBIH})_2]$
۱۱۷.....	طیف IR کمپلکس $\text{Pt}[(\text{NNBIH})_2]$
۱۱۸.....	طیف UV/Vis کمپلکس $\text{Pt}[(\text{NNBIH})_2]$
۱۲۱.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند (BHBPD)
۱۲۲.....	طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند (BHBPD)
۱۲۳.....	طیف IR لیگاند (BHBPD)
۱۲۴.....	طیف UV/Vis لیگاند (BHBPD)
۱۲۶.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند (MHBPD)
۱۲۷.....	طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند (MHBPD)
۱۲۸.....	طیف IR لیگاند (MHBPD)
۱۲۹.....	طیف UV/Vis لیگاند (MHBPD)
۱۳۱.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند (MHBPhD)
۱۳۲.....	طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند (MHBPhD)
۱۳۳.....	طیف IR لیگاند (MHBPhD)
۱۳۴.....	طیف UV/Vis لیگاند (MHBPhD)
۱۳۶.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند (BHBPhD)
۱۳۷.....	طیف IR لیگاند (BHBPhD)
۱۳۸.....	طیف UV/Vis لیگاند (BHBPhD)
۱۴۰.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند (SAPhD)
۱۴۱.....	طیف IR لیگاند (SAPhD)



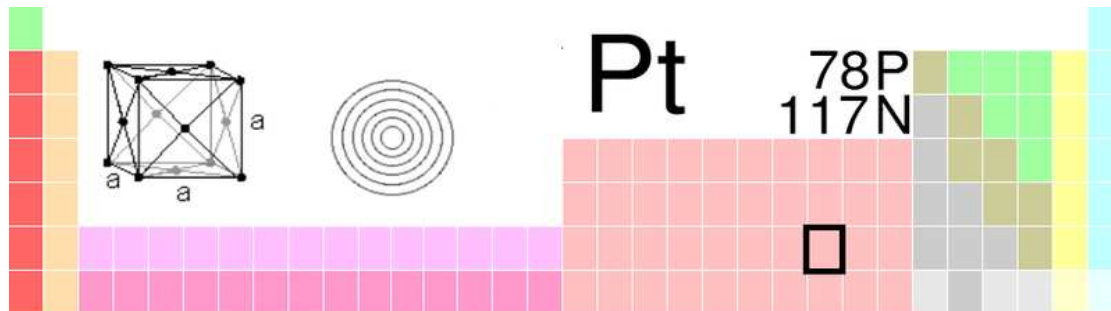
فصل اول

مقدمه و تئوری

بخش اول: مقدمه

۱-۱- پلاتین:

پلاتین، یکی از عناصر شیمیایی جدول تناوبی است که علامت آن Pt بوده و عدد اتمی آن ۷۸ می‌باشد. پلاتین یک فلز انتقالی خاکستری مایل به سفید که هادی جریان الکتریسیته بوده، قابل انعطاف، سنگین و بسیار باارزش است و در مقابل خورده شدن و اکسیداسیون مقاوم بوده و در برخی از معادن مس و نیکل یافت می‌شود. از پلاتین در جواهرات، تجهیزات آزمایشگاهی، اتصالات الکتریکی، دندانپزشکی و دستگاه ضد آلودگی در اتومبیل استفاده می‌شود.



شکل ۱-۱

۱-۱-۱- تاریخچه:

پلاتین از واژه اسپانیولی Platina به معنی نقره کوچک گرفته شده است. سالهای زیادی است که پلاتین طبیعی و پلاتین غنی شده آلیاژی شناخته شده است. اسپانیاییها این فلز را وقتی اولین بار وارد اسپانیا شدند platina نامیدند. آنها به آن به چشم یک ناخالصی در نقره ای که استخراج می کردند نگاه می کردند. پلاتین توسط **Antonio De Ulloa** ستاره شناس و **Don Jorge Juan Y santacilia** کشف شد. پلاتین در حال حاضر بازرشتر و گرانتر از طلا می باشد. قیمت پلاتین بسته به فراوانیش تغییر می کند ولی معمولاً ۸ برابر طلا ارزش دارد.

۱-۱-۲- پیدایش:

پلاتین معمولاً به حالت خالص و یا در سنگ معدن اسپرلیت آرسنید پلاتین ($PtAs_2$) که بزرگترین منبع این فلز است، یافت می‌شود. آلیاژ طبیعی پلاتین و ایریدیوم **Platiniridium** بوده که در **Cooprite** معدنی سولفید پلاتین، (PtS) یافت می‌شود.

۱-۱-۳- خصوصیات قابل توجه:

این فلز در هنگامی که خالص باشد، بسیار زیبا و به رنگ نقره‌ای مایل به سفید بوده، هادی جریان الکتریسیته و نرم و قابل انعطاف می‌باشد. این فلز در برابر خوردگی مقام است. ویژگیهای کاتالیزوری فلزات گروه ششم از خانواده پلاتین بسیار برجسته و مهم می‌باشد. (توجه داشته باشید که هیدروژن و اکسیژن در مجاورت پلاتین منفجر می‌شوند). دوام بالا و خاصیت ضد تیرگی پلاتین دلیل استفاده از این فلز در ساخت جواهرات ظریف و زیبا می‌باشد. دیگر ویژگی‌های ممتاز این فلز، پایداری در برابر واکنشهای شیمیایی و دماهای بالا و خاصیت پایدار الکتریکی می‌باشد. از تمامی این ویژگی‌ها در صنعت استفاده می‌شود. پلاتین در مجاورت با هوا در هیچ درجه ای اکسید نمی‌شود، اما توسط سیانیدها، هالوژنها، گوگرد و بازهای قوی خورده می‌شود. این فلز در اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک حل نمی‌شود، ولی به راحتی در محلول تیزاب سلطانی حل می‌شود و اسید کلروپلاتینیک را به وجود می‌آورد. حالت‌های اکسیداسیون پلاتین $2+$ ، $3+$ و $4+$ می‌باشند.



شکل ۱-۱ پلاتین

۱-۱-۴-کاربردها:

از پلاتین خوب جدا شده به عنوان کاتالیزور استفاده می شود. برای مثال در مبدل‌های کاتالیزوری خودروها و فرایندهای صنعتی مختلف مانند ساخت اسید سولفوریک استفاده می شود. این فلز میتواند مقدار زیادی گاز هیدروژن را جذب کرده هنگامی که حرارت داده می شود آن را آزاد کند از این جهت بعنوان منبع ذخیره گاز در وسایل نقلیه و در سلولهای سوختی مطالعه می شود.

۱-۱-۵- ایزوتوپها:

پلاتین طبیعی از ۵ ایزوتوپ پایدار و یک رادیوایزوتوپ Pt-190 که نیم عمر بسیار طولانی ۶ میلیارد سال را دارد تشکیل شده است. ایزوتوپهای رادیواکتیوی زیاد دیگری نیز برای این عنصر وجود دارند که پایدارترین آنها Pt-193 بوده که نیمه عمر آن ۵۰ سال می‌باشد [۱].

۱-۲- مروری بر شیمی کئوردینانسیون پلاتین:

مطالعه کمپلکسهای پلاتین محور اصلی توسعه شیمی کئوردینانسیونی بوده است. از میان تمام اکتشافات و بررسیها که در بخش شیمی کئوردینانسیونی پلاتین صورت گرفته است تهیه نمک زایس به فرمول $K[PtCl_3(C_2H_4)]H_2O$ که در سال ۱۸۳۰ تهیه شده است، خیلی مهم بوده است. در همان سالهای ابتدایی شیمی استخلافی پلاتین از اهمیت زیادی برخوردار بوده است. از این مطالعات برای ساخت کمپلکسهای سیس و ترانس پلاتین بطور وسیعی استفاده شده است. اخیراً بسیاری از کمپلکسهای پلاتین که دارای حالت‌های اکسایش غیر معمولند نیز شناسایی شده اند [۲].

چون پلاتین در دوره سوم عناصر واسطه قرار دارد، دارای میدان لیگاند قوی است و دارای کمپلکسهای کم اسپین می باشد. کمپلکسهای پلاتین (IV) دارای ساختارهای هشت وجهی هستند و به صورت (d^6) می باشند و از نظر سینتیکی بی اثرند. ولی کمپلکسهای پلاتین (II) ساختار مسطح مربعی دارند و به صورت (d^8) می باشند ولی مانند حالت قبلی کم اسپین و بی اثر می باشند.

۱-۲-۱- کمپلکسهای پلاتین: مروری بر کمپلکسهای پلاتین در اعداد اکسیداسیون مختلف

پلاتین در حالت‌های اکسایش مختلف از 0 تا IV تشکیل کمپلکس می‌دهد. هر چند پایدارترین و بیشترین تعداد کمپلکسهای پلاتین در حالت‌های اکسایش II و IV می‌باشد.

الف) حالت اکسایش (0): کمپلکس $[Pt(PPh_3)_4]$ که از احیاء Pt(II) در محیط آبی بوسیله هیدرازین یا

سدیم بور هیدرید تهیه می‌شود در این دسته کاملاً مطالعه شده است. مولکول فوق چهاروجهی است و مهمترین خصوصیات آن تفکیک آسان آن در محلول و تشکیل شکلهای سه کئوردینانسی و دو کئوردینانسی آن است. که البته شکل اخیر خیلی کمتر تشکیل می‌شود. پلاتین در حالت‌های اکسایش صفر با لیگاندهایی همچون فسفین، آرسین و یا ایزوسیانیید پایدار است درحالی‌که $Pt(CO)_4$ از نظر گرمایی پایدار نیست [۳].

ب) پلاتین (I): از کمپلکسهای Pt(I) می‌توان $[Pt(\mu-SPR_2)_2L_2]$ را نام برد. کمپلکس

$[Pt_2(pph_3)_2(ph_2[CHpph_2](\mu-dppm))][PF_6]$ که $[dppm]=bis(diphenylphosphinmethandie)$

می‌باشد نیز سنتز شده اند. که فاصله Pt-Pt در آن در حدود $2/56 \text{ \AA}$ است این فاصله با فرمولبندی Pt(I)-Pt(I) جور در نمی‌آید و علت آن را می‌توان به پیوند احتمالی Pt(0)-Pt(II) ربط داد که این نظر همچنین انحراف چهاروجهی روی Pt(I) را توجیه می‌کند [۴].

ج) پلاتین (II): کمپلکسهای Pt(II) بصورت مسطح مربعی یا به صورت پنج کئوردینانسی هستند. بی اثر بودن

این کمپلکسها از لحاظ سینتیکی سبب شده است که این ترکیبات در توسعه شیمی کئوردینانسیون نقش بسیار مهمی داشته باشد. پلاتین (II) تمایل زیادی برای تشکیل پیوند با لیگاندهای آمین، هالوژن، سیانید، فسفین های نوع سوم و سولفیدها دارد و تمایل آن به لیگاندهای اکسیژن دار و فلئوئور اندک است. واکنشهای جاننشینی و ایزومری شدن کمپلکسهای مسطح مربعی پلاتین با مکانیسم تجمعی که شامل حد واسط پنج کئوردینانسی است انجام می‌گیرد.

د) پلاتین (III): هر چند این دسته از کمپلکسها بیشتر برای Ni(III) شناخته شده است برای Pd(III) و Pt(III)

بطور مبهم بیان شده است. بررسی تجربی نشان می‌دهد که در واقع این کمپلکسها شامل بیش از یک حالت اکسایش هستند.

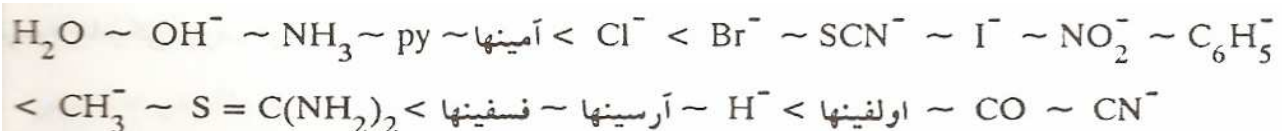
ه) پلاتین (IV): برای این دسته از ترکیبات تعداد زیادی کمپلکس هشت وجهی شناخته شده که با توجه به حالت اکسایش (IV) و آرایش d^6 هم از نظر سینتیکی و هم از نظر گرمایی پایدارند. مهمترین آنها هگزاکلروپلاتیناتهای سدیم یا پتاسیم هستند که مواد اولیه برای سنتز سایر ترکیباتند. اسید آنها که اسید کلروپلاتینیک نامیده می شود یک نمک اکسونیوم است. وقتی محلول Pt در تیزاب سلطانی با محلول پلاتین در اسید هیدروکلریک سیر شده از کلر را تبخیر کنیم این اسید بصورت بلورهای نارنجی رنگ بدست می آید [۵].

۱-۳-۱- بررسی روش های سنتز کمپلکسهای پلاتین

قبل از اینکه روشهای سنتز بیان شوند از آنجا که اثر ترانس نقش بسیار مهمی در روش رسیدن به محصول مورد نظر و ماهیت سیس و ترانس آن دارد، ابتدا اثر ترانس را مورد بررسی قرار می دهیم [۶].

۱-۳-۱-۱- بررسی اثر ترانس

اثر ترانس شاید به بهترین صورت بعنوان تاثیر یک لیگاند کئوردینانس شده روی استخلاف لیگاند مقابل خود تعریف شده باشد. اثر ترانس یک پدیده سینتیکی است و به انرژی فعالسازی بستگی دارد. این انرژی خود ممکن است به انرژی پایداری کمپلکس اولیه یا انرژی پایداری کمپلکس فعال شده و یا هر دو بستگی داشته باشد. با بررسی سینتیک واکنشهای جانشینی کمپلکسهای مسطح مربعی، توانستند ترتیب اثر ترانس و میزان نسبی قدرت جهت دهندگی لیگاندهای مختلف را به صورت زیر مشخص کنند:



شکل ۱-۳ سری ترانس