





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس‌های باز شیف دی‌برمو بنزیل و دی‌اتیلن تری آمین

دانشجو: غلامحسین رحمانیان

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل سلیمانی

استاد مشاور:

دکتر سید علی نقی طاهری

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۰



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

غلامحسین رحمانیان

رشته شیمی معدنی

تحت عنوان

تهیه و شناسایی کمپلکسهای باز شیف دی برموزیل و دی اتیلن تری آمین

در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۰ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی

مورد ارزیابی و با درجه بسیار خوب مورد پذیرش قرار گرفت.

اعضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیأت داوران
	دانشیار	اسماعیل سلیمانی	استاد راهنمای اول
--	--	--	استاد راهنمای دوم
	استادیار	سیدعلینقی طاهری	استاد مشاور
	دانشیار	ناصر گودرزی	نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	بهرام بهرامیان	استاد ممتحن
	دانشیار	حسین نصرافسانی	استاد ممتحن

تقدیم

به آشنای غریب لحظه‌های انتظار

حضرت ولی عصر (عج)

به روح پاک مادر مهربانم که

صبور و فداکار بود.

به پدر عزیزم که

خستگی ناپذیر و همواره پشتیبان من است.

به همسر ایثارگرم که

راهنمایی‌ها، تشویق‌ها، دلسوزی‌ها و دعاها و فداکاری‌هایش همواره موجب

دلگرمی من بوده است و خواهد بود.

به فرزندان دلبندم علی و محمدصادق که

دوری مرا تحمل کردند.

... همه‌ی آن‌ها را دوست دارم.

تشکر و قدردانی

سر بر آستان جلال پروردگار یکتا می‌سایم که دیگر بار توفیق آموختن دانشی هر چند اندک را روزیم فرمود، کردگار یکتایی که ذات بی‌کرانش آکنده‌ی علم و دانش است و چه با سخاوت از این خوان گسترده و پر نعمت، بشر را موهبتی شگرف ارزانی داشت. از او می‌خواهم تا مرا شایستگی دهد در باقی‌مانده‌ی زندگی، سزاوار دانش فزون‌تر باشم، آموخته‌هایم بی‌سود و بی‌نتیجه نباشد و بتوانم به یاری علمی که فراگرفته‌ام، برای هم‌نوعان خود مفید باشم.

در کمال تواضع و فروتنی منت اساتید فرزانه و بزرگواری را به دوش می‌کشم که راهی نو پیش رویم گشودند و به ماورای ندانسته‌هایم رهنمون شدند. بر خود لازم می‌دانم از همه‌ی آن‌ها سپاسگزاری کنم. از استاد راهنمای ارجمندم آقای دکتر *اسماعیل سلیمانی* که در مراحل مختلف این تحقیق مرا یاری رساندند و سایه به سایه قدم‌های ناتوانم را توان بخشیدند، بسیار سپاسگزارم.

از زحمات استاد گرامی آقای دکتر *سید علی‌نقی طاهری* که به عنوان استاد مشاور پشتیبان من بودند، کمال تشکر را دارم.

از اساتید بزرگوار آقایان دکتر *بهرام بهرامیان* و دکتر *حسین نصر اصفهانی* که زحمت داوری پژوهش را بر عهده داشتند و با دقت این پایان‌نامه را مطالعه و رفع اشکال نمودند، صمیمانه تقدیر و تشکر می‌کنم. از آقای دکتر *ناصر گودرزی*، نماینده‌ی محترم تحصیلات تکمیلی در بررسی پایان‌نامه، سپاسگزارم. از سایر اساتید محترم دانشکده‌ی شیمی که از محضرشان علم آموختم و در طول پایان‌نامه از همفکری‌هایشان استفاده کردم، تشکر می‌نمایم.

از کلیه کارکنان خوش‌برخورد دانشکده‌ی شیمی بخصوص سرکار خانم *جعفری*، بسیار سپاسگزارم. از کارشناسان محترم آزمایشگاه آقایان *وحید کلی*، *مؤمنی* و *مرحوم قربانیان* و سرکار خانم *برنجی* به خاطر همکاری‌های خیلی خوبشان، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

در پایان از تمامی دوستان و جوانان مؤمن و پرنشاطی که مرا در این مدت تحمل کردند و همیشه به یادشان خواهم بود و مهربانی‌های آن‌ها در خاطر من خواهد ماند، بخصوص آقای *سید هادی نوری* و سایر دوستانی که ذکر نام یکایک آن‌ها میسر نیست، نهایت تشکر و قدردانی را دارم و موفقیت و کامرانی آن‌ها را از خداوند متعال خواستارم.

تعهد نامه

اینجانب غلامحسین رحمانیان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس‌های باز شیف دی‌برمو بنزیل و دی‌اتیلن تری‌آمین تحت راهنمایی دکتر اسماعیل سلیمانی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

با توجه به خواص متنوع بازهای شیف و کمپلکس‌های حاصل از آن‌ها و نیز کاربردهای آن‌ها در فعالیت‌های بیولوژیکی و کاتالیزگری، سنتز لیگاندهای درشت حلقه باز شیف حاصل از واکنش تراکمی ۴،۴-دی‌برومو بنزیل با آمین‌های دی‌اتیلن تری‌آمین و ۲،۲-دی‌متیل پروپیلن دی‌آمین انجام شد و کمپلکس‌های مربوطه با یون‌های دو ظرفیتی از یون‌های دو ظرفیتی عناصر واسطه‌ی منگنز، آهن، کبالت، نیکل، مس، روی و کادمیم تهیه گردیدند.

در این پروژه ابتدا لیگاندهای باز شیف هگزآزا تتراکیس (۴-برومو فنیلن) تتراان سیکلواکتادکان (L^1) و تتراآزا تتراکیس (۴-برومو فنیلن) تتراان سیکلوتتراادکان (L^2) سنتز شدند، سپس کمپلکس‌های مربوطه با استفاده از روش تراکم هم‌زمانی، تهیه گردیدند.

لیگاندهای باز شیف و کمپلکس‌های آن‌ها با روش‌های تجزیه عنصری، جذب اتمی، ICP و طیف بینی‌های IR، ^1H-NMR ، $^{13}C-NMR$ ، UV-Vis، جرمی و نیز هدایت سنجی و تجزیه حرارتی شناسایی و مورد مطالعه قرار گرفتند.

هر دو لیگاند بصورت چهاردندانه مسطح عمل کرده و از طریق اتم‌های نیتروژن به یون‌های فلزی متصل شده و به همراه دو آنیون کلرید ساختار اکتاهدرال ایجاد کرده‌اند.

کلمات کلیدی: باز شیف، لیگاندهای درشت حلقه، تراکم هم‌زمانی، ۴،۴-دی‌برومو بنزیل،

دی‌اتیلن تری‌آمین و ۲،۲-دی‌متیل پروپیلن دی‌آمین

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1. E. Soleimani, G. H. Rahmanian, A. N. Taheri, **Preparation and characterization of Schiff base complexes derived from dibromobenzil and diethylenetriamine**, *15th Iranian Chemistry Congress (ICC 2011)*, 4-6 September **2011**, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

2. E. Soleimani, G. H. Rahmanian, H. Noori, **Synthesis and characterization of Schiff base complexes derived from dibromobenzyl and dimethylpropylenediamine**, *13th Iranian Inorganic Chemistry Conference*, 7-8 September **2011**, Razi University, Kermanshah, Iran

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱ ترکیبات کئوردیناسیون
۳	۲-۱ لیگاندهای باز شیف
۴	۳-۱ لیگاندهای باز شیف درشت حلقه
۶	۴-۱ انواع لیگاندهای باز شیف
۷	۵-۱ انواع سنتزهای باز شیف
۱۰	۶-۱ کمپلکس‌های باز شیف
۱۱	۷-۱ سنتز کمپلکس‌های باز شیف
۱۸	۸-۱ کاربردهای بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها
۲۰	۱-۸-۱ فعالیت‌های کاتالیزگری بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها
۲۲	۲-۸-۱ بازهای شیف دی‌تیو کربازات و کمپلکس‌های آن‌ها
۲۲	۳-۸-۱ کمپلکس‌های فلزی باز شیف آمینواسیدی
۲۳	۴-۸-۱ استفاده از بازهای شیف در جلوگیری از خوردگی فلزات
۲۴	۵-۸-۱ استفاده از بازهای شیف به عنوان دارو
۲۵	۶-۸-۱ کاربردهای بازهای شیف در دیگر موارد خاص

فصل دوم: بخش تجربی

۳۶	۱-۲ مقدمه
۳۶	۲-۲ مواد اولیه
۳۶	۱-۲-۲ حلال‌های مورد استفاده
۳۷	۲-۲-۲ دیگر مواد شیمیایی لازم
۳۸	۳-۲ دستگاه‌های مورد استفاده
۴۰	۴-۲ تهیه لیگاند هگزآزا تتراکس (۴-بروموفنیلن) تتراان سیکلواکتادکان (L^1) و کمپلکس‌های آن
۴۰	۱-۴-۲ تهیه لیگاند L^1
۴۰	۲-۴-۲ تهیه کمپلکس $Mn-L^1$
۴۱	۳-۴-۲ تهیه کمپلکس $Fe-L^1$
۴۲	۴-۴-۲ تهیه کمپلکس $Co-L^1$
۴۳	۵-۴-۲ تهیه کمپلکس $Ni-L^1$
۴۴	۶-۴-۲ تهیه کمپلکس $Cu-L^1$
۴۴	۷-۴-۲ تهیه کمپلکس $Zn-L^1$
۴۵	۸-۴-۲ تهیه کمپلکس $Cd-L^1$
۴۶	۵-۲ تهیه لیگاند تتراآزا تتراکس (۴-بروموفنیلن) تتراان سیکلوتتراادکان (L^2) و کمپلکس‌های آن
۴۶	۱-۵-۲ تهیه لیگاند L^2
۴۶	۲-۵-۲ تهیه کمپلکس $Mn-L^2$
۴۷	۳-۵-۲ تهیه کمپلکس $Fe-L^2$
۴۸	۴-۵-۲ تهیه کمپلکس $Co-L^2$

۴۸	Ni-L ² تهیه کمپلکس
۴۹	Cu-L ² تهیه کمپلکس
۴۹	Zn-L ² تهیه کمپلکس
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری	
۵۲	۱-۳ مقدمه
۵۳	۲-۳ بررسی و شناسایی لیگاند L ¹
۵۳	۱-۲-۳ واکنش تهیه لیگاند L ¹
۵۳	۲-۲-۳ شواهد تشکیل لیگاند L ¹
۶۶	۳-۳ بررسی و شناسایی کمپلکس‌های لیگاند L ¹ با فلزات واسطه
۶۶	۱-۳-۳ Mn-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۷۰	۲-۳-۳ Fe-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۷۳	۳-۳-۳ Co-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۷۷	۴-۳-۳ Ni-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۸۱	۵-۳-۳ Cu-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۸۴	۶-۳-۳ Zn-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۸۷	۷-۳-۳ Cd-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۹۰	۴-۳ بررسی و شناسایی لیگاند L ²
۹۰	۱-۴-۳ واکنش تهیه لیگاند L ²
۹۰	۲-۴-۳ شواهد تشکیل لیگاند L ²
۹۷	۵-۳ بررسی و شناسایی کمپلکس‌های لیگاند L ² با فلزات واسطه
۹۷	۱-۵-۳ Mn-L ² بررسی و شناسایی کمپلکس
۱۰۱	۲-۵-۳ Fe-L ² بررسی و شناسایی کمپلکس
۱۰۴	۳-۵-۳ Co-L ² بررسی و شناسایی کمپلکس
۱۰۷	۴-۵-۳ Ni-L ² بررسی و شناسایی کمپلکس
۱۱۰	۵-۵-۳ Cu-L ² بررسی و شناسایی کمپلکس
۱۱۳	۶-۵-۳ Zn-L ² بررسی و شناسایی کمپلکس
۱۱۶	۶-۳ آینده نگری
۱۱۷	مراجع

فهرست شکل‌ها

عنوان

صفحه

فصل اول: مقدمه

- شکل ۱-۱ مکانیسم واکنش تراکمی ترکیبات کربونیل‌دار با آمین‌ها ۳
- شکل ۲-۱ ساختار تعدادی از درشت‌حلقه‌های سخت ۴
- شکل ۳-۱ محصولات تراکم ترکیبات دی‌کربونیل با دی‌آمین‌ها ۵
- شکل ۴-۱ انواع لیگاندهای باز شیف ۷
- شکل ۵-۱ تهیه یک نوع لیگاند باز شیف از بنزیل ۸
- شکل ۶-۱ تهیه باز شیف با استفاده از میکروویو ۸
- شکل ۷-۱ سنتز دی‌آمین AABA ۱۰
- شکل ۸-۱ نمونه‌ای از سنتز کمپلکس‌ها (الف) روش مستقیم (ب) روش تراکم هم‌زمانی ۱۲
- شکل ۹-۱ نمونه‌ای از سنتز کمپلکس به روش‌های الکتروشیمیایی و شیمیایی ۱۴
- شکل ۱۰-۱ نمونه‌ای از سنتز به روش تراکم هم‌زمانی کاتیونی ۱۵
- شکل ۱۱-۱ سه نمونه کمپلکس‌های دوهسته‌ای مس ۱۶
- شکل ۱۲-۱ سنتز بازهای شیف متقارن و نامتقارن ۱۷
- شکل ۱۳-۱ سنتز کمپلکس‌ها به روش تراکم هم‌زمانی آنیونی ۱۷
- شکل ۱۴-۱ مثال‌هایی از بازهای شیف طبیعی و غیرطبیعی با فعالیت بیولوژیکی ۱۹
- شکل ۱۵-۱ نمونه‌ای از کمپلکس‌های پروتئینی با یونهای فلزی منگنز، کبالت و روی ۲۳
- شکل ۱۶-۱ ساختارهای شیمیایی برخی بازدارنده‌های باز شیف ۲۴
- شکل ۱۷-۱ نمونه‌ای از بازهای شیف بر پایه کومارین با خواص دارویی ۲۴
- شکل ۱۸-۱ کاتالیزگر ژاکوبسن ۲۷
- شکل ۱۹-۱ کمپلکس‌های Cd(II) با دو مولکول آمینواتیل دارای بازوهای آویزان با بخش‌های هگزآمین‌ها و ۲، ۶-دی‌استیل-پیریدین ۲۷
- شکل ۲۰-۱ ساختار کمپلکس باز شیف سالیسیلیدنی ۲۹
- شکل ۲۱-۱ ساختار کمپلکس باز شیف از روی ۲۹
- شکل ۲۲-۱ ساختار مولکولی محصول نوری پذیرنده و دهنده ۳۴

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- شکل ۱-۳ واکنش تهیه لیگاند L^1 ۵۳
- شکل ۲-۳ طیف IR ۴ و ۴-دی‌برومو بنزیل ۵۵
- شکل ۳-۳ طیف IR لیگاند L^1 ۵۶
- شکل ۴-۳ انواع پروتون‌ها و کربن‌ها در طیف‌های NMR لیگاند L^1 ۵۷
- شکل ۵-۳ طیف 1H -NMR لیگاند L^1 ۵۸
- شکل ۶-۳ طیف 1H -NMR گسترده لیگاند L^1 ۵۹
- شکل ۷-۳ طیف ^{13}C -NMR لیگاند L^1 ۶۱
- شکل ۸-۳ طیف UV لیگاند L^1 در حلال DMSO ۶۲
- شکل ۹-۳ الگوی شکافتگی طیف جرم لیگاند L^1 ۶۳
- شکل ۱۰-۳ طیف جرم لیگاند L^1 ۶۴

۶۵	شکل ۱۱-۳ نمودار TG-DTA لیگاند L^1
۶۶	شکل ۱۲-۳ واکنش تراکم همزمانی تهیه کمپلکس‌های لیگاند L^1
۶۸	شکل ۱۳-۳ طیف IR کمپلکس $Mn-L^1$
۶۹	شکل ۱۴-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Mn-L^1$
۷۱	شکل ۱۵-۳ طیف IR کمپلکس $Fe-L^1$
۷۲	شکل ۱۶-۳ طیف UV کمپلکس $Fe-L^1$
۷۴	شکل ۱۷-۳ طیف IR کمپلکس $Co-L^1$
۷۵	شکل ۱۸-۳ طیف UV کمپلکس $Co-L^1$
۷۶	شکل ۱۹-۳ نمودار TG-DTA کمپلکس $Co-L^1$
۷۹	شکل ۲۰-۳ طیف IR کمپلکس $Ni-L^1$
۸۰	شکل ۲۱-۳ طیف UV کمپلکس $Ni-L^1$
۸۲	شکل ۲۲-۳ طیف IR کمپلکس $Cu-L^1$
۸۳	شکل ۲۳-۳ طیف UV کمپلکس $Cu-L^1$
۸۵	شکل ۲۴-۳ طیف IR کمپلکس $Zn-L^1$
۸۶	شکل ۲۵-۳ طیف UV کمپلکس $Zn-L^1$
۸۸	شکل ۲۶-۳ طیف IR کمپلکس $Cd-L^1$
۸۹	شکل ۲۷-۳ طیف UV کمپلکس $Cd-L^1$
۹۰	شکل ۲۸-۳ واکنش تهیه لیگاند L^2
۹۲	شکل ۲۹-۳ طیف IR لیگاند L^2
۹۳	شکل ۳۰-۳ انواع پروتون‌ها و کربن‌ها در طیف‌های NMR لیگاند L^2
۹۴	شکل ۳۱-۳ طیف ^1H-NMR لیگاند L^2
۹۵	شکل ۳۲-۳ طیف $^{13}C-NMR$ لیگاند L^2
۹۶	شکل ۳۳-۳ طیف UV-Vis لیگاند L^2 در حلال CH_3OH
۹۷	شکل ۳۴-۳ واکنش تراکم همزمانی تهیه کمپلکس‌های لیگاند L^2
۹۹	شکل ۳۵-۳ طیف IR کمپلکس $Mn-L^2$
۱۰۰	شکل ۳۶-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Mn-L^2$
۱۰۲	شکل ۳۷-۳ طیف IR کمپلکس $Fe-L^2$
۱۰۳	شکل ۳۸-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Fe-L^2$
۱۰۵	شکل ۳۹-۳ طیف IR کمپلکس $Co-L^2$
۱۰۶	شکل ۴۰-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Co-L^2$
۱۰۸	شکل ۴۱-۳ طیف IR کمپلکس $Ni-L^2$
۱۰۹	شکل ۴۲-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Ni-L^2$
۱۱۱	شکل ۴۳-۳ طیف IR کمپلکس $Cu-L^2$
۱۱۲	شکل ۴۴-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Cu-L^2$
۱۱۴	شکل ۴۵-۳ طیف IR کمپلکس $Zn-L^2$
۱۱۵	شکل ۴۶-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Zn-L^2$

فهرست جداول

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

۹

جدول ۱-۱ ترکیبات باز شیف متنوع تهیه شده با استفاده از میکروویو

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۵۴

جدول ۱-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری لیگاند L^1

۹۱

جدول ۲-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری لیگاند L^2

فصل اول

مقدمه

۱-۱ ترکیبات کئوردیناسیون

ترکیبات کئوردیناسیون که آن‌ها را کمپلکس‌ها نیز می‌نامند، ترکیباتی از عناصر واسطه‌اند که در آن‌ها پیوندهای کئوردینه یا داتیو وجود دارد و نقش مهمی در پیشبرد صنایع شیمیایی و حیاتی ایفا می‌کنند. به عنوان مثال برخی کاتالیزورها در فرآیندهای شیمیایی مانند کاتالیزگر زیگلر-ناتا که برای پلیمرشدن اتیلن در فشار پایین استفاده می‌شود کمپلکسی از فلزهای تیتانیوم و آلومینیم است، کلروفیل یا سبزینه در گیاهان از لیگاندی به نام پورفیرین ساخته شده است که با منیزیم کمپلکس تشکیل می‌دهد، پورفیرین هم‌چنین در هموگلوبین خون انسان برای تشکیل کمپلکسی از آهن به کار رفته است، ویتامین B₁₂ (کوبالامین) با لیگاندی به نام کورین تشکیل کمپلکس از کبالت می‌دهد [۱].

یکی از عوامل مهم در ترکیبات کئوردیناسیونی ماهیت لیگاندهایی است که یون فلزی را در بر می‌گیرد و خود دارای ویژگی‌های زیر است:

۱- بار لیگاند (لیگاندهای خنثی، کاتیونی و آنیونی)

۲- نوع اتم‌های متصل شونده به یون فلزی

۳- تعداد اتم‌های متصل شونده به یون فلزی

لیگاندها بر اساس تعداد اتم‌های متصل شونده به یون فلزی، خود به دو دسته‌ی کلی لیگاندهای تک‌دندانه، که یک اتم متصل به اتم مرکزی دارند و لیگاندهای چنددندانه یا لیگاندهای کی‌لیت^۱ (حلقه‌ساز)، که چند اتم همزمان از دو یا چند محل متصل به اتم مرکزی دارند، تقسیم می‌شوند [۱].

برای توضیح پیوندها در کمپلکس‌ها از نظریه‌های گوناگونی استفاده می‌شود:

۱- نظریه پیوند ظرفیت

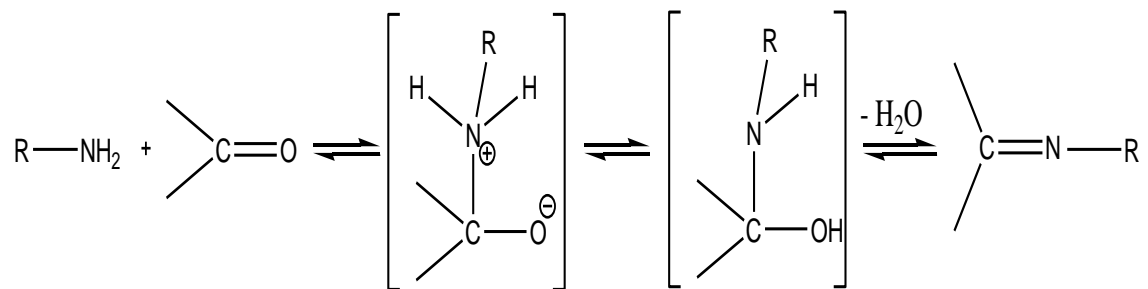
۲- نظریه میدان بلور

۳- نظریه اربیتال مولکولی

۱-۲ لیگاندهای باز شیف^۱

از واکنش تراکمی آمین‌های نوع اول با آلدئیدها و کتون‌ها، ایمین‌ها (آزومتین‌ها) بدست می‌آیند که آن‌ها را باز شیف می‌گویند. این واکنش تراکمی برای اولین بار در سال ۱۸۶۴ میلادی توسط هوگو شیف^۲ کشف شد و به افتخار وی به این نام معروف شدند [۲، ۳].

ایمین‌ها دارای پیوند دوگانه بین کربن و نیتروژن (C=N) هستند که از طریق واکنش افزایش هسته‌دوستی^۳ آمین بر روی کربن کربونیل آلدئید یا کتون به‌دست می‌آیند [۵]. مکانیسم این واکنش تراکمی در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. پس از افزوده شدن آمین بر روی کربن گروه کربونیل، گروه هیدروکسیل (OH) ایجاد شده که با یک پروتون نیتروژن مجاور بصورت مولکول آب خارج می‌شود و پیوند دوگانه کربن-نیتروژن تشکیل می‌گردد که همان باز شیف یا گروه آزومتین است [۵].



شکل ۱-۱ مکانیسم واکنش تراکمی ترکیبات کربونیل‌دار با آمین‌ها [۳، ۵]

اگرچه لیگاندهای باز شیف با کتون‌ها سخت‌تر از لیگاندهای با آلدئیدها تشکیل می‌شوند [۶] ولی تهیه آن‌ها می‌تواند از طریق یک واکنش کاتالیز شده‌ی اسیدی انجام گیرد [۴]. با کاهش PH محلول و افزایش [H⁺] مرحله‌ی اول یعنی افزایش هسته‌دوستی سریع‌تر انجام می‌گیرد زیرا گروه کربونیل بصورت پروتون‌دار در می‌آید که در این حالت حمله‌ی هسته‌دوستی جفت الکترون‌های نیتروژن به کربن گروه کربونیل آسان‌تر رخ می‌دهد [۷].

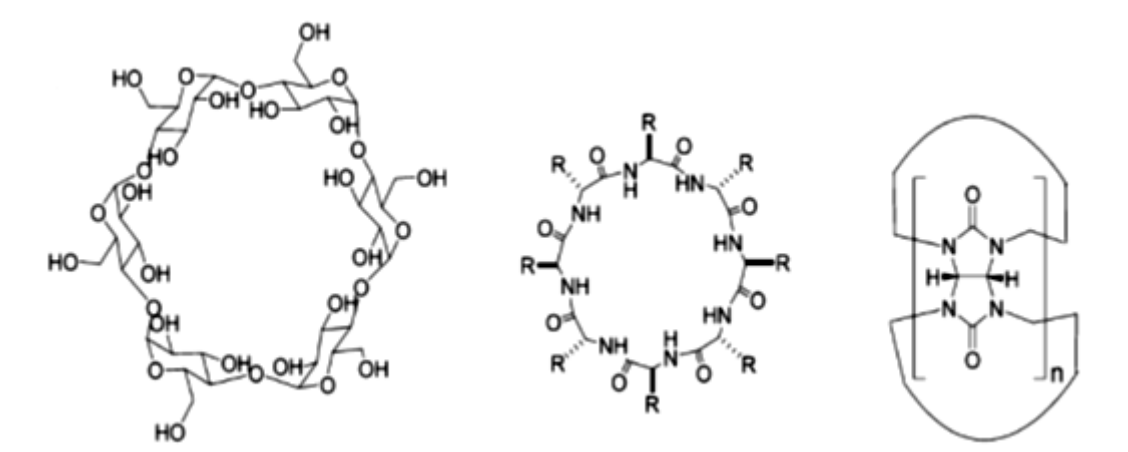
1 Schiff base
2 Hugo Schiff
3 Nucleophilic Addition

با توجه به عامل ایمینی و وجود نیتروژن در ساختارهای بازهای شیف، این مواد از طریق جفت الکترون ناپیوندی اتم (اتم‌های) نیتروژن قادرند با فلزات پیوند برقرار کنند. هنگامی که پیوند ایمینی با یک یا چند اتم الکترون‌دهنده نظیر O، S و N در یک ترکیب به کار روند، لیگاندهای کی‌لیت درشت‌حلقه^۱ دو یا چنددندانه ایجاد می‌شوند. این لیگاندها نقش مهمی در توسعه‌ی شیمی کئوردیناسیون ایفا کرده، کمپلکس‌های پایدار با اکثر فلزات واسطه تشکیل می‌دهند [۳].

هم‌چنین بازهای شیف، به دلیل تهیه آسان و داشتن ساختارهای متنوع و دندانه‌های زیاد، کی‌لیت‌های مناسبی محسوب می‌شوند و به آسانی با یک، دو یا چند یون فلزی با کئوردیناسیون‌های گوناگون درگیر شده، به خوبی سنتز می‌شوند و کمپلکس‌های فلزی واسطه جور^۲ یا ناجور^۳ هسته با شیمی فضایی جالب تشکیل می‌دهند [۸].

۱-۳ لیگاندهای باز شیف درشت‌حلقه

حلقه‌ها با توجه به تقارن بالا، زیبایی ذاتی دارند. آن‌ها نشانه‌ی پیوستگی بخش‌های ابتدایی و انتهایی در مولکول‌ها هستند. مولکول‌های حلقه‌ای شکل در طبیعت نیز یافت می‌شوند، از جمله سیکلودکسترین‌ها که نسبتاً سخت بوده، به عنوان ظرفی جهت ذخیره‌سازی و پخش آهسته بوی مولکول‌ها در مواد تمیزکننده به کار می‌روند و در شکل ۱-۲ نشان داده شده‌اند [۹].

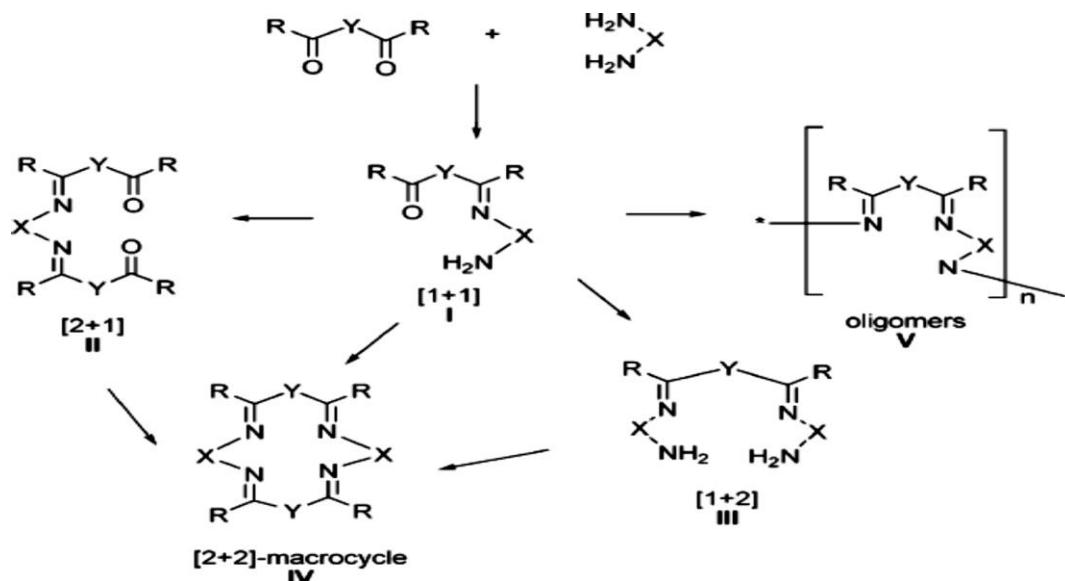


شکل ۱-۲ ساختار تعدادی از درشت‌حلقه‌های سخت [۹]

- 1 Macrocyclic
- 2 Homo nuclear
- 3 Hetero nuclear

درشت حلقه‌های باز شیف نیز در شیمی درشت حلقه‌ای و درشت مولکولی^۱ اهمیت زیادی دارند و در شیمی کئوردیناسیون بازهای شیف جانشین شده با گروه‌های دهنده اضافی، توانایی تشکیل کمپلکس‌های مونو- دی و چند هسته‌ای را با فلزات واسطه و غیرواسطه دارند [۴].

واکنش‌های ترکیبات دی‌کربونیل با دی‌آمین‌ها پیچیده‌تر از واکنش‌های کربونیل با آمین‌ها است و منجر به تولید طیف وسیعی از ترکیبات می‌گردند. در این واکنش همانطور که در شکل ۳-۱ نشان داده شده است، ابتدا از تراکم [۱+۱] با نسبت مولی ۱:۱ از مواد اولیه، محصول غیرحلقوی I تولید می‌شود سپس با ترکیب دی‌کربونیل یا دی‌آمین به ترتیب با تراکم [۲+۱] محصول II یا با تراکم [۱+۲] محصول III، حاصل می‌شوند، ترکیبات II و III می‌توانند دوباره با ترکیب دی‌آمین یا دی-کربونیل واکنش داده، به ترتیب محصول‌های درشت حلقه‌ی [۲+۲] از IV و نیز الیگومر^۲ خطی V را ایجاد کنند. در بیشتر حالت‌ها محصول‌های با هسته درشت حلقه‌ی بزرگتر (۳+۳)، [۴+۴]، [۵+۵]، [۶+۶] و حتی [۷+۷]) نیز دیده شده است. هدف معمولاً تولید یکی از ترکیبات I تا IV است ولی هر یک از آن‌ها را به ندرت می‌توان بصورت خالص و یا گزینشی^۳، در شرایط استاندارد واکنش بدست آورد و بیشتر مخلوطی از این ترکیب‌ها به همراه محصول الیگومری حاصل می‌شود [۴].



شکل ۳-۱ محصول‌های تراکم ترکیبات دی‌کربونیل با دی‌آمین‌ها [۴]

- 1 supramolecular
- 2 Oligomer
- 3 Selective

۱-۴ انواع لیگاندهای باز شیف

لیگاندهای باز شیف را می‌توان بصورت‌های مختلف بر اساس ساختار و اسکلت اصلی، متقارن یا نامتقارن بودن و نوع اتم‌های دهنده و ... تقسیم‌بندی کرد.

الف) بازهای شیف پیرو

اسکلت اصلی در این لیگاندها بر پایه پیرو می باشد (ترکیب‌های ۱ و ۲ در شکل ۴-۱).

ب) بازهای شیف سالوفن^۱

اسکلت اصلی در این لیگاندها بر پایه پیریدین می باشد (ترکیب ۳ در شکل ۴-۱)

پ) بازهای شیف سالن^۲

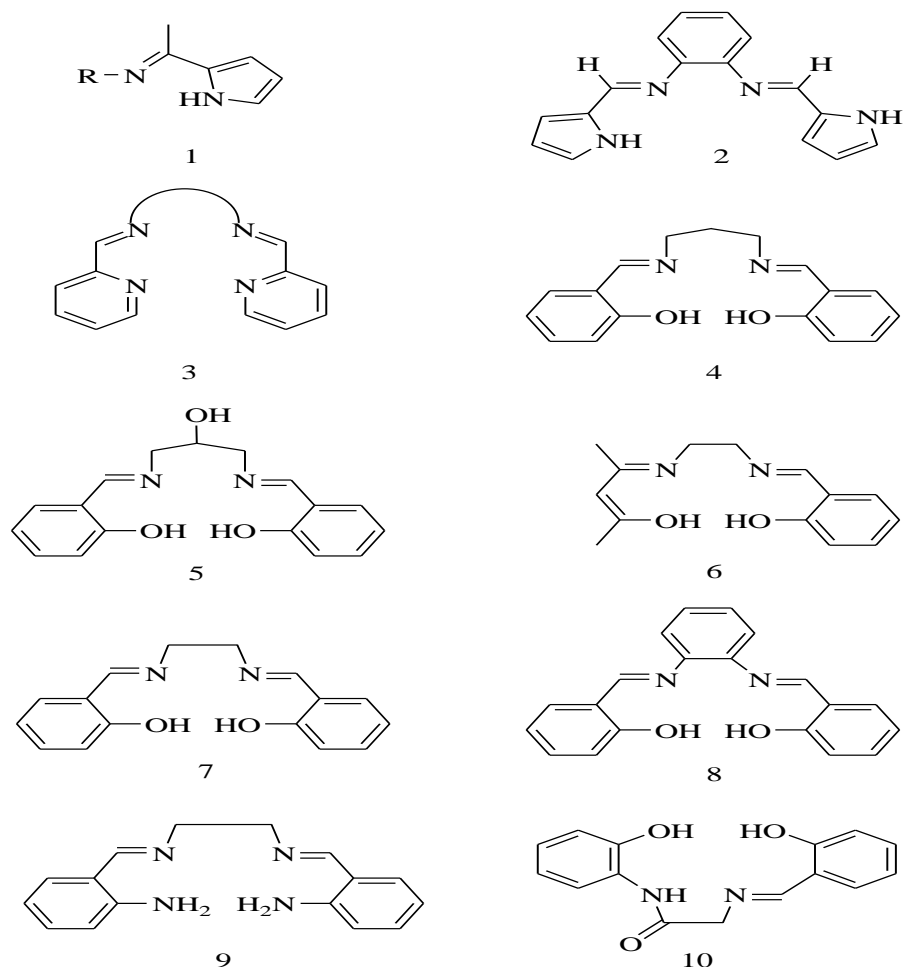
این لیگاندها از نوع باز شیف متقارن بوده، چون در سنتز آنها از مشتقات سالیسیل آلدئید و دی‌آمین استفاده می‌شود، به این نام شهرت دارند (ترکیب‌های ۴، ۵، ۷ و ۸ در شکل ۴-۱). البته سالن‌ها را بر اساس نوع مشتق سالیسیل آلدئیدی و آمین به کار رفته نیز نام‌گذاری می‌کنند، برای مثال اگر از مشتق "اورتو-هیدروکسی استوفنون" به عنوان سالیسیل آلدئید و از "اتیلن دی‌آمین" به عنوان آمین استفاده گردد، به این لیگاند "هاپن^۳" می‌گویند.

در نوع نامتقارن آنها (ترکیب ۶ در شکل ۴-۱) ساختارهای سالیسیل آلدئید و استیل استونات با یک دی‌آمین به کار رفته، یا ممکن است در ساختار سالیسیل آلدئید آنها بجای گروه هیدروکسیل، گروه آمین وجود داشته باشد (ترکیب ۹ در شکل ۴-۱). بدین ترتیب لیگاندهای باز شیف سالن دارای گوناگونی و قلمرو وسیعی در شیمی معدنی می‌باشند [۳، ۱۰].

هم‌چنین دسته جدیدی از لیگاندهای باز شیف نامتقارن از به هم پیوستن اتم‌های دهنده‌ی

سخت آمیدو^۴، (ترکیب ۱۰ در شکل ۴-۱) سنتز شده‌اند [۱۱].

1 Salophen
2 Salene
3 Happene
4 Amido



شکل ۴-۱ انواع لیگاندهای باز شیف [۳، ۱۱]

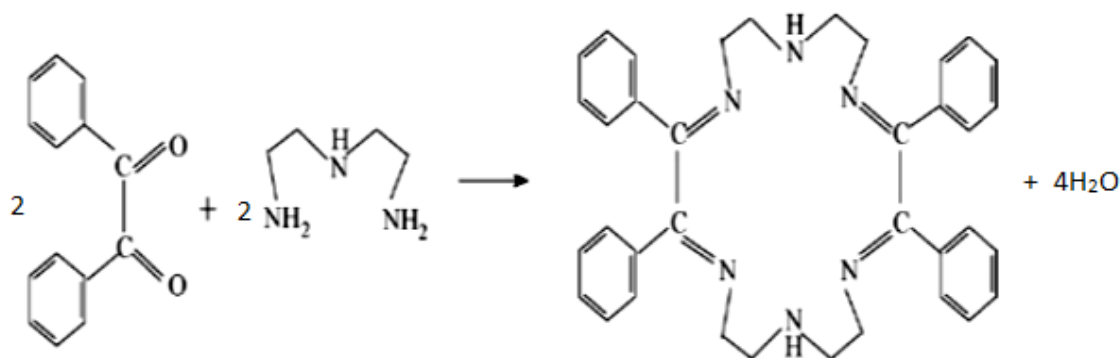
۵-۱ انواع سنتزهای باز شیف

شیمی پیوند دوگانه $C=N$ نقش حیاتی در توسعه شیمی ایفا می‌کند [۱۲]، که رفتار پیوند ایمینی در ساختار باز شیف در ازدحام فضایی کئوردیناسیون مؤثر می‌باشد [۱۳]. سنتزهای تراکمی کلاسیک از آلدئیدها یا کتون‌ها با آمین‌ها اغلب در محیط اسیدی یا معمولی تحت عمل رفلاکس مخلوط واکنش، انجام می‌شوند [۱۲، ۱۴]، و بازدهی پایینی دارند که با تبلور مجدد در یک حلال مناسب یا مخلوطی از حلال‌ها بهره‌ی عمل افزایش می‌یابد [۱۲].

معمولاً سنتزهای کلاسیک بازهای شیف با مشکلاتی مواجه هستند، که خروج حلال‌ها از مخلوط واکنش، استخراج مایع، بخصوص در حلال غیر قطبی آپروتیک^۱ با نقطه‌ی جوش بالا و یا

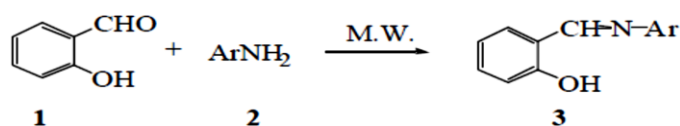
1 Aprotic

جداسازی محصول در استخراج مایع-مایع، از آن جمله‌اند [۱۲]. واکنش تراکم حلقه‌ای^۱ از بنزیل با دی‌اتیلن تری‌آمین نمونه‌ای از سنتز کلاسیکی باز شیف درشت‌حلقه است که در شکل ۵-۱ نشان داده شده است [۱۵].



شکل ۵-۱ تهیه یک نوع لیگاند باز شیف از بنزیل [۱۵]

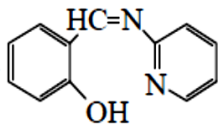
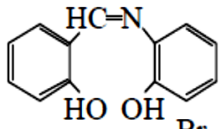

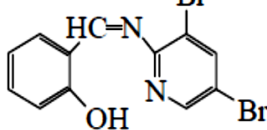

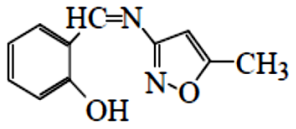
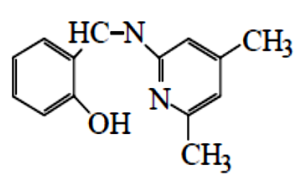
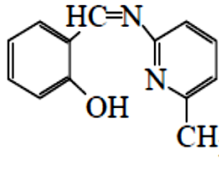
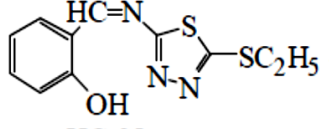
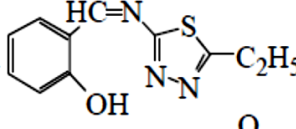
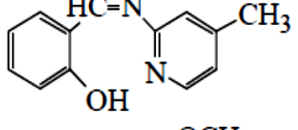
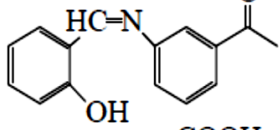
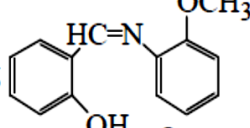
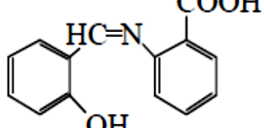
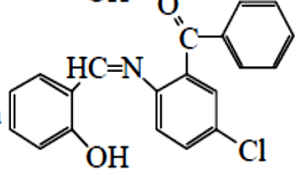
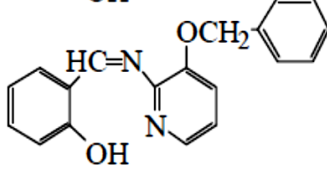
سنتز سریع و کارآمد با کمک مایکروویو در تولید برخی مواد از دی‌کربونیل‌ها با دی‌آمین‌ها مانند تهیه هیدانسیون‌ها، که دارای یک حلقه فعال پنج‌عضوی از ایمیدازولیدین-۲ و ۴-دی‌آن با هسته‌ی اوره هستند، انجام شده است که در نهایت منجر به تشکیل درشت‌حلقه‌های هتروسیکلی شده‌اند [۱۶]. از جمله روش‌های ساده و اقتصادی برای تهیه بازهای شیف نیز در واکنش تراکمی استفاده از تابش مایکروویو^۲ است. به عنوان مثال با کمک پرتوافکنی مایکروویو مشخص شده است که واکنش تراکمی سالیسیل‌آلدئید با آریل‌آمین‌های مختلف، سریع‌تر پیشرفت می‌کند و بطور مؤثری بدون حلال صورت می‌گیرد که در واقع راه مناسبی برای تشکیل یک سری از سالیسیل‌آلدیمین^۳ است و محصول با بهره‌ی بالا تشکیل می‌گردد [۱۲]. این واکنش در شکل ۶-۱ و واکنش‌گرها در جدول ۱-۱ خلاصه شده‌اند.



شکل ۶-۱ تهیه باز شیف با استفاده از مایکروویو [۱۲]

- 1 Cyclocondensation
- 2 Microwave
- 3 Salicylaldimine

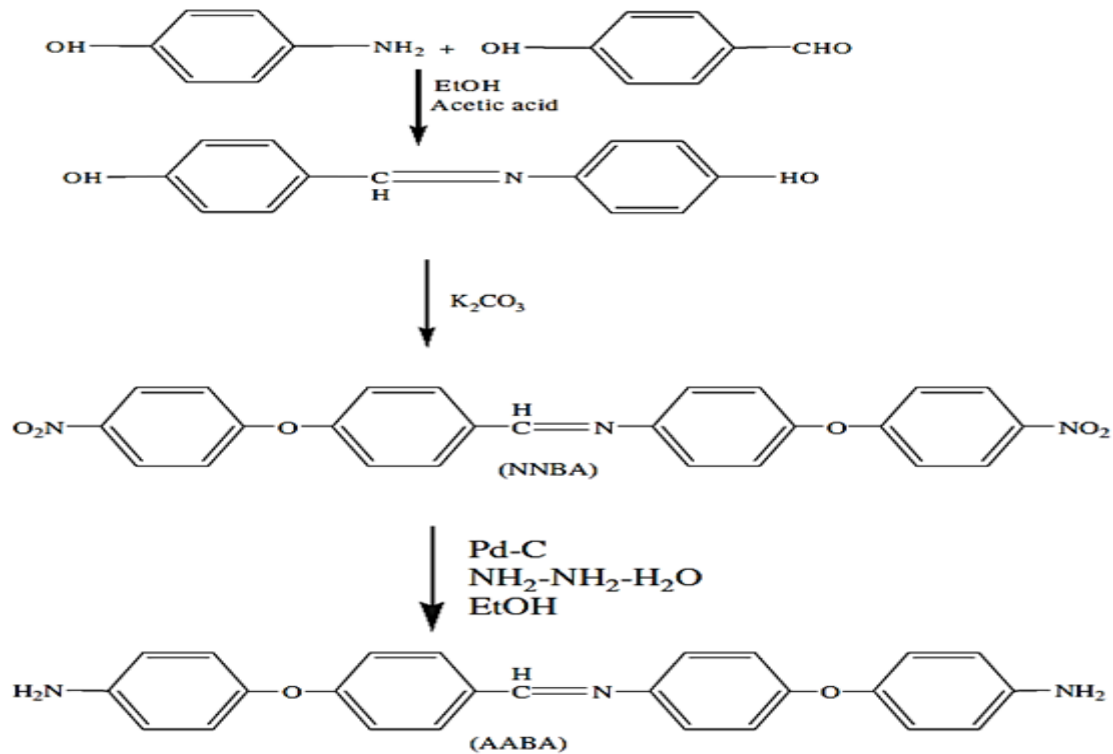
جدول ۱-۱ ترکیبات باز شیف متنوع تهیه شده با استفاده از مایکروویو [۱۲]

Compounds	Yield (%)	Time	Compounds	Yield (%)	Time
	93	2 mins		94	4 mins
	92	4 mins		92	3 mins
	94	30 sec		87	30 sec
	98	4 mins		95	2 mins
	84	4 mins		98	3 mins
	95	1 mins		97	3.5 mins
	98	3 mins		77	4 mins
	89	3 mins		88	4 mins

پلیمرهای باز شیف نیز سنتز شده‌اند که به پلی‌آزومتین یا پلی‌ایمین معروفند، پلی‌آزومتین‌های آروماتیک با پلی‌(پارا-فنیلین وینیلین) هم‌الکترون بوده، بیشتر با خواص الکترولومینسنت^۱ وجود دارند.

1 Electroluminescent

در سال ۱۹۲۳ آدامز^۱ سنتز اولین پلی آزومتین (AABA) از ترفتال آلدئید را ارائه داد، در این روش از ماده واسطه باز شیف استفاده نمود که سنتز آن در شکل ۷-۱ نشان داده شده است [۱۷].



شکل ۷-۱ سنتز دی آمین AABA [۱۷]

4-Aminophenyloxy-N-4-[(4-aminophenyloxy)benzylidene] aniline (AABA) (c)

۶-۱ کمپلکس‌های باز شیف

کمپلکس‌های باز شیف در شیمی از اهمیت زیادی برخوردار هستند که این خود موجب انجام پژوهش‌های فراوانی شده است. این ترکیبات به سادگی سنتز می‌شوند و کاربردهای گوناگونی دارند. در حوزه‌ی شیمی بیومعدنی^۲ توجه به کمپلکس‌های باز شیف با فلزات واسطه و واسطه داخلی، بسیار حائز اهمیت است [۱۸]. بازهای شیف با تعداد زیادی از یون‌های فلزی واسطه کمپلکس‌های قوی می‌دهند [۱۹]. در این میان کمپلکس‌های درشت‌حلقه از باز شیف گزینش‌پذیری و حساسیت بالا نسبت به یون‌های فلزی واسطه دارند [۱۵].

1 Adams
2 Bioinorganic

بازهای شیف با توجه به این که کدام یک از اجزای جفت شونده‌ی آن‌ها یک آمینواسید است، به سهولت با یون‌های فلزی تشکیل کمپلکس‌های آمینواسیدی می‌دهند. وقتی که یک گروه کمپلکس کننده اضافی موجود باشد، آرایش پایه‌ی باز شیف پدیدار شده، بدون تغییر باقی می‌ماند و گروه اضافی در مسیر دیگری از قبیل بلوکه کننده یا پل بین دو یون فلزی عمل می‌کند. این کمپلکس‌ها نقش مهمی در توصیف مدل‌های پیچیده‌ی بازهای شیف آمینواسیدی ایفا می‌کنند [۱۳].

β -دی‌کتیمین‌ها^۱ نیز سیستم‌های لیگاندی متنوعی‌اند و از تراکم گروه متیلن فعال β -دی-کتون^۲ با آمین‌ها بازهای شیفی تولید می‌کنند که تقریباً با هر یون فلزی و شبه فلزی تشکیل کمپلکس می‌دهند. همچنین ترکیبات دی‌ایمین از ویژگی‌های خاصی برخوردارند، زیرا انعطاف‌پذیر بوده، به آسانی تهیه شده، قدرت پایداری اعداد اکسایش متفاوت فلزی را دارند [۲۰].

۷-۱ سنتز کمپلکس‌های باز شیف

بازهای شیف از طریق اتم‌های نیتروژن گروه آزومتین ($C=N$)، با یون‌های فلزی کمپلکس پایدار تشکیل می‌دهند [۲۰].

سنتز کمپلکس‌های باز شیف بیشتر به دو صورت زیر انجام می‌گردد:

الف) سنتز مستقیم

در این روش، ابتدا لیگاند باز شیف تهیه و جداسازی شده سپس توسط یون‌های فلزی کمپلکس‌های باز شیف تشکیل می‌دهند که در این روش لیگاند توسط روش‌های مختلف فیزیکی و طیف سنجی قابل شناسایی می‌باشد [۳].

ب) سنتز تک مرحله‌ای تراکم هم‌زمانی^۳

در این روش، واکنش تراکمی آلدئید و یا کتون با آمین در حضور یون فلزی انجام شده [۲۱]، در پی آن کمپلکس‌های فلزی مربوط حاصل می‌شوند [۳]. در واقع تشکیل باز شیف و کمپلکس‌های

1 β -Diketimines

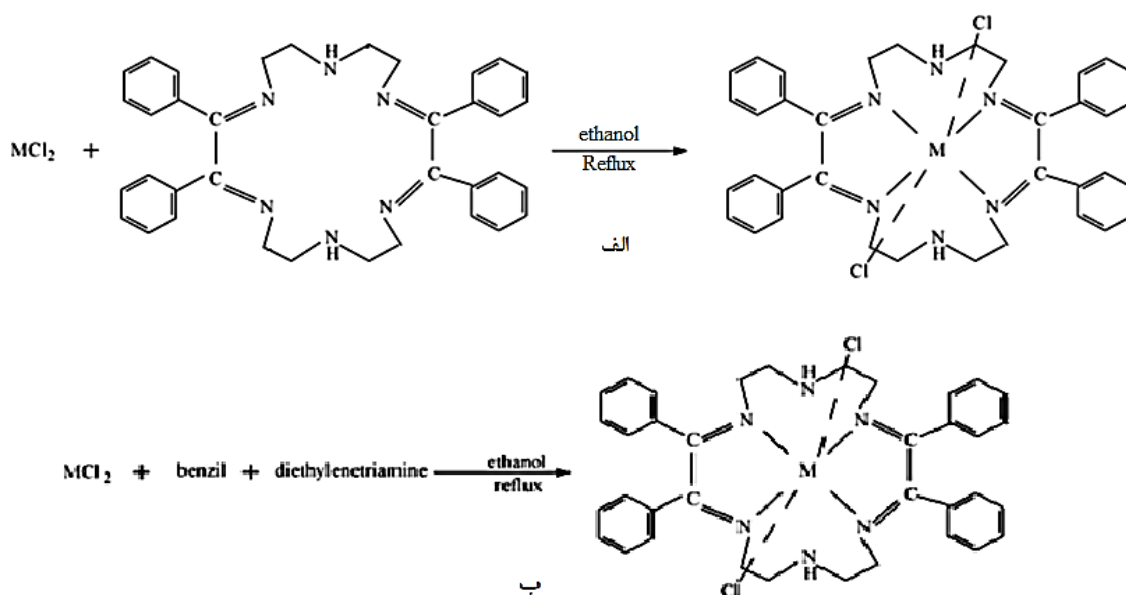
2 β -Diketone

3 Template condensation

آن با یون‌های فلزی متفاوت، هم‌زمان صورت می‌گیرد [۲۲]. در این روش شناسایی لیگاند امکان‌پذیر نیست ولی راندمان تولید کمپلکس نسبت به روش اول بیشتر است، زیرا یون فلزی از انجام واکنش-های جانبی مانند پلیمری شدن جلوگیری می‌کند، اما چون در محیط واکنش علاوه بر یون‌های فلزی و لیگاند در حال تولید، مواد اولیه تهیه لیگاند نیز وجود دارند که با کئوردینه شدن به یون فلزی، موجب ناخالصی و آلودگی کمپلکس باز شیف می‌شوند [۳].

تراکم هم‌زمانی یکی از برجسته‌ترین روش‌های سنتزی کمپلکس‌های باز شیف است [۱۵، ۲۳]. تعداد و موقعیت نسبی اتم‌های الکترون‌دهنده و اندازه‌ی حفره در لیگاندهای درشت‌حلقه، دلالت بر فعالیت‌های خاص این مولکول‌ها دارند. مشاهده شده است که تحت شرایط مختلف حلال، PH، دما و ماهیت یون فلزی مورد استفاده، محصولات گوناگونی به دست می‌آید [۱۵].

یون‌های فلزی، می‌توانند از طریق تثبیت حالت گذار (کمپلکس فعال) سرعت انجام واکنش را افزایش داده یا محصول با کئوردیناسیون خاص تولید کنند. همچنین با کئوردیناسیون با یک ماده‌ی اولیه می‌توانند موجب تأخیر واکنش شوند، این پدیده نشانه‌ای از واکنش‌های تراکم هم‌زمانی فلز است [۱۵]. نمونه‌ای از سنتزها به روش‌های مستقیم و تراکم هم‌زمانی در شکل ۱-۸ نشان داده شده است.



شکل ۱-۸ نمونه‌ای از سنتز کمپلکس‌ها (الف) روش مستقیم (ب) روش تراکم هم‌زمانی [۱۵]

دو اثر در تراکم هم‌زمانی شناخته شده است:

الف) اثر تراکم هم‌زمانی سینتیکی

هنگامی که یون فلزی، واکنش دهنده‌ها را طوری سازماندهی می‌کند که محصول مورد نظر با بازدهی بیشتر از وقتی که فلز حضور ندارد، تشکیل شود، یک مکانیسم سینتیکی با جهت دهی فضایی وجود دارد که اثر تراکم هم‌زمانی سینتیکی نامیده می‌شود [۲۱].

ب) اثر تراکم هم‌زمانی ترمودینامیکی

اگر یون فلزی، باز شیف را از طریق تشکیل کمپلکس با آن از مخلوط واکنش آمین و آلدئید یا کتون جدا کند، تعادل به سمت محصولات جابجا شده، تشکیل کمپلکس با بازدهی بیشتری صورت می‌گیرد [۲۱].

نکته‌ی مهم در سنتز تراکم هم‌زمانی، توجه به اندازه‌ی یون فلزی به کار رفته می‌باشد، اهمیت اندازه‌ی یون فلزی تا حدی است که گاهی با واکنش دهنده‌های یکسان و یون‌های فلزی متفاوت، کمپلکس‌های با ساختار مختلف به دست می‌آید. این روش معمولاً برای سنتز کمپلکس‌های درشت‌حلقه‌ای مناسب‌تر است زیرا احتمال پلیمری شدن مواد واکنش دهنده، در غیاب یون فلزی بیشتر است. البته مواردی وجود دارد که بدون حضور یون فلزی، ابتدا درشت‌حلقه با بازده نسبتاً بالا تهیه شده، سپس کمپلکس مورد نظر حاصل می‌شود. از طرف دیگر برخی کمپلکس‌های درشت‌حلقه نیز در حضور یون فلزی، بدون این که سنتز لیگاندهای آن‌ها گزارش شده باشد، تهیه شده‌اند [۲۱].

تلاش‌های زیادی جهت توسعه روش‌های تراکم عاری از فلز جهت تهیه درشت‌مولکول‌های گوناگون انجام شده است، و مشخص شده که آنیون‌های با اندازه و شکل هندسی مناسب قادرند در سنتز درشت‌حلقه‌های با قطعات پیرولی و گروه‌های آمیدی با توانایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی، عمل نمایند [۴].

برای تهیه برخی کمپلکس‌های فلزی خاص، روش‌های ویژه وجود دارد، بطور مثال دو روش اصلی سنتزی در تهیه برخی کمپلکس‌های منگنز از لیگاندهای متقارن و نامتقارن بازهای شیف شناخته شده است [۱۱].

روش اول: اکسیداسیون کلاسیک هوازی (روش بوچر^۱ و کو^۲)

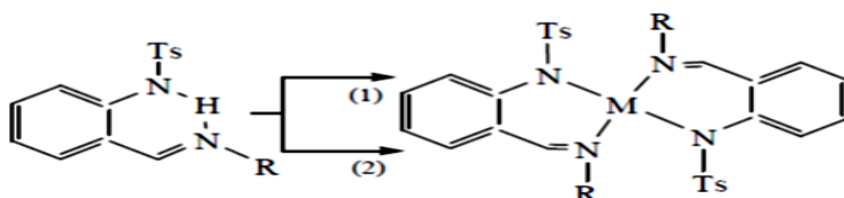
تشکیل مقادیر بالایی از مواد نامحلول مانند وقتی آنیون‌هایی از قبیل پرکلرات، بطور ناچیزی به یون فلزی کئوردینه شوند، در سنتز اثر دارد که با این روش کنترل می‌گردند [۱۱].

روش دوم: روش سنتزی الکتروشیمیایی

در این روش که کمتر مورد توجه قرار گرفته است، سنتز کمپلکس‌ها در سلول الکتروشیمیایی صورت می‌پذیرد بطوری که منگنز در آند اکسید شده و لیگاند بصورت پیوسته در کاتد تشکیل می‌شود که با یون منگنز واکنش داده، منجر به تولید کمپلکس‌های منگنز(II) می‌شود. البته این روش با حالت‌های اکسایش بالاتر فلزی، در سیستم‌های طبیعی، همچون درگیر شدن اکسیژن در اکسومنگنز(V) سالن در فرآیند فتوسنتز، انجام می‌گیرد [۱۱].

در برخی موارد نیز برای سنتز کمپلکس‌های باز شیف ابتدا یک نمک از لیگاند تهیه شده، سپس کمپلکس فلزی مورد نظر از آن تشکیل می‌شود [۲۴].

از روش‌های سنتزی فوق می‌توان برای سنتز ترکیبات کئوردیناسیون گوناگون استفاده نمود. در تهیه برخی کمپلکس‌ها از هر دو روش سنتز الکتروشیمیایی و شیمیایی استفاده شده است [۲۲]، که نمونه‌ای از آن در شکل ۹-۱ نشان داده شده است.



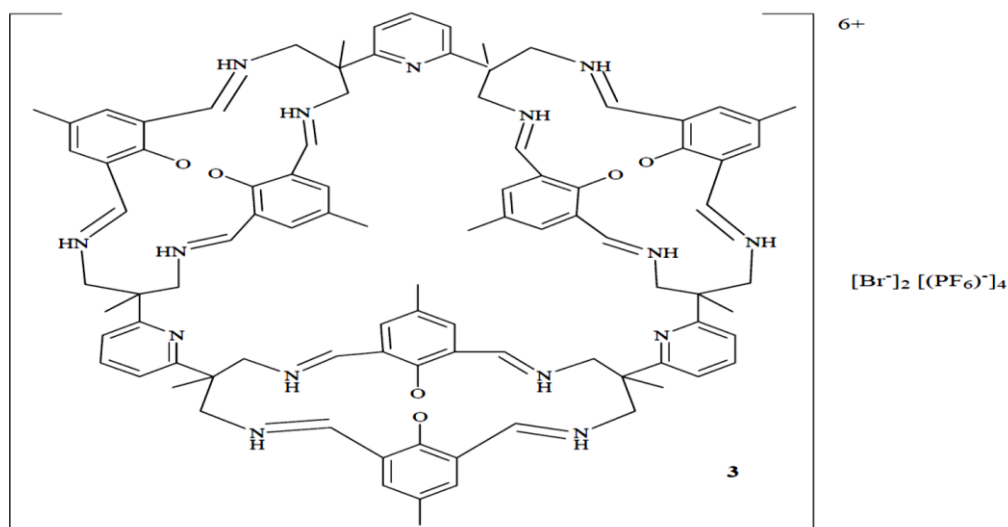
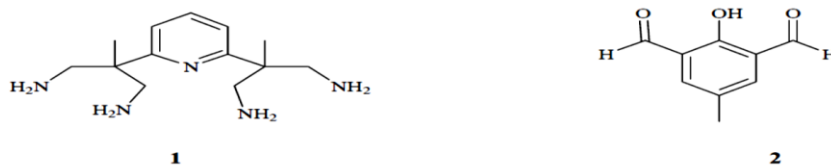
شکل ۹-۱ نمونه‌ای از سنتز کمپلکس به روش‌های الکتروشیمیایی و شیمیایی [۲۲]

1 Boucher
2 Coe

مثال دیگر سنتز الکتروشیمیایی پلیمرهای از نوع پلی [M (Schiff)] است که در آن M فلزهای Ni و Pd و Schiff لیگاند باز شیف چهاردندانه است که جهت انتقال یون‌های تعویض بار و یا تشخیص سرعت انتقال بار استفاده می‌گردد [۲۵].

اصطلاح علمی سنتز تراکم هم‌زمانی یک شاخص مهم در شیمی درشت‌مولکول‌هاست. جدای از تعداد زیاد یون‌های گروه‌های اصلی و گروه‌های فلزی واسطه، که تراکم‌های هم‌زمانی انجام می‌دهند، سنتز لیگندهای با تراکم هم‌زمانی کاتیونی^۱ نیز بطور فزاینده‌ای گسترش یافته است که تراکم درشت‌حلقه‌ای باز شیف از جمله بیشترین و بهترین نمونه‌هایی هستند که اثرات کاتیونی، از خود نشان داده‌اند، البته مطالعه‌ی جزئیات مکانیسم واکنش هنوز به درستی مشخص نیست [۲۶].

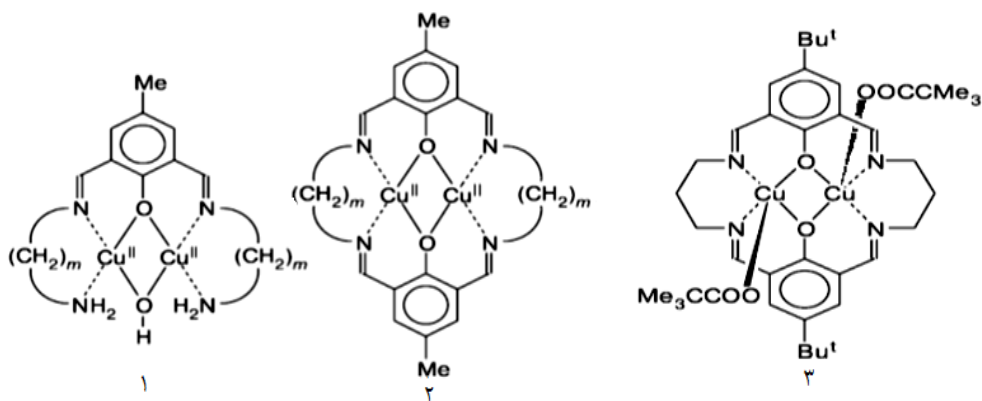
همانطور که در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است، تراکم خودبخودی یک لیگاند چهارپایه‌ای پنج‌دندانه با یک دی‌آلدئید آروماتیک، منجر به تولید نوع جدیدی از حلقه‌ی بزرگ چهارتایی کاتیونی شده است.



شکل ۱-۱۰ نمونه‌ای از سنتز به روش تراکم هم‌زمانی کاتیونی [۲۶]

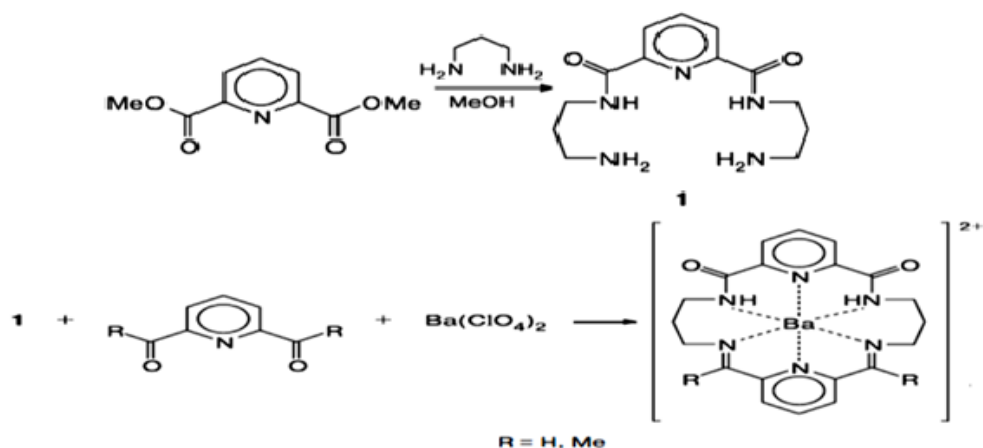
کمپلکس‌های دو هسته‌ای نیز به روش تراکم هم‌زمانی تهیه شده‌اند، که در این خصوص کمپلکس‌های دو هسته‌ای مس(II) بیشتر جالب توجه هستند. آن‌ها از نوع کمپلکس‌های دو هسته‌ای همگن می‌باشند و هر یک از اتم‌های مس واقع در حفره لیگاند درشت‌حلقه باز شیف بلافاصله مجاور یک هسته‌ی دیگر قرار می‌گیرد و همان‌طور که دی‌آمین و ترکیب دی‌کربونیل با یون فلزی تشکیل کمپلکس می‌دهند منجر به تشکیل یک پیوند آرومتین در فضای کئوردیناسیون می‌گردد [۲۷].

کمپلکس‌های دو هسته‌ای مس(II) از ۴-ترسیوبوتیل-۲،۶-دی‌فرمیل فنون با ۱،۳-دی‌آمینو پروپان در حضور نمک‌های مس(II) تهیه شده‌اند که در شکل ۱-۱۱ نمونه‌هایی از این کمپلکس‌ها نشان داده شده است [۲۷].



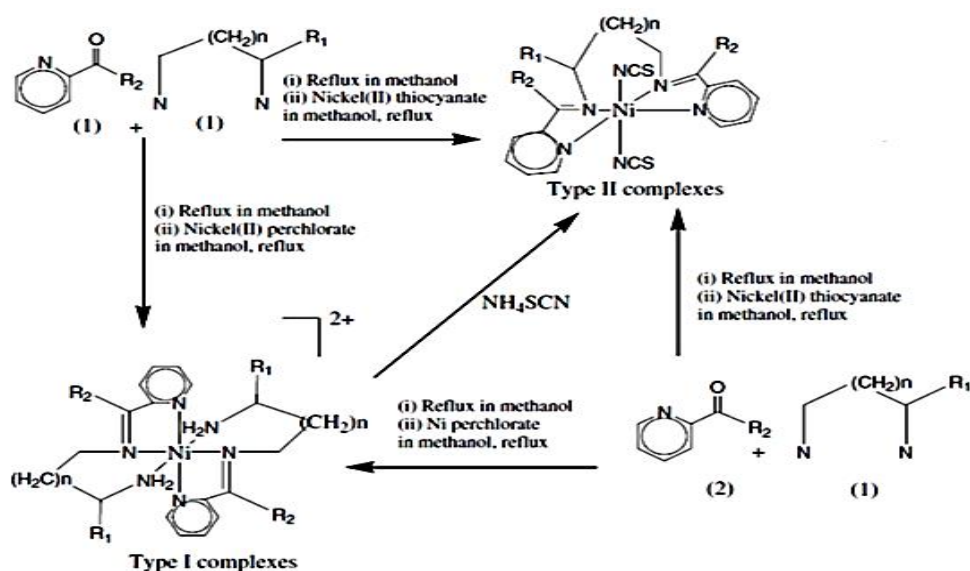
شکل ۱-۱۱ سه نمونه کمپلکس‌های دو هسته‌ای مس(II) [۲۷]

بطور کلی مشخص شده است که روش‌های سنتزی تراکم هم‌زمانی، کارایی بیشتری در مجموعه بازهای شیف حلقه‌ای متقارن و کمپلکس‌های آن‌ها دارند [۲۸، ۴] ولی برای تهیه‌ی حلقه‌های نامتقارن، مناسب نیستند [۲۸]. مثالی در این خصوص در شکل ۱-۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۲ سنتز بازهای شیف متقارن و نامتقارن [۲۸]

نوع دیگر سنتز از طریق آنیون متراکم شده^۱ نیز انجام شده است و مشخص شده است که اثر این روش در مقدار محصول، بسیار زیاد می‌باشد. لیگاندهای تهیه شده کاربردهای گسترده‌ی زیادی جهت سنتز کمپلکس‌های همگن و ناهمگن چند هسته‌ای و نیز نقش پیشرو در تهیه بازهای شیف چهاردندانه‌ی غیرمتقارن دارند. همچنین این لیگاندها تحت تجزیه هیدرولیزی، کمپلکس‌هایی از لیگاند تک‌تراکمی^۲ می‌دهند، پس نسبت‌های مولی ترکیبات دی‌آمین و کربونیل، تنها عامل تشخیص تراکم تکی یا تراکم دوتایی بیشتر بازهای شیف نیست (شکل ۱-۱۳) [۲۹].



شکل ۱-۱۳ سنتز کمپلکس‌ها به روش تراکم هم‌زمانی آنیونی [۲۹]

- 1 Anions as templates
2 Mono-condensed

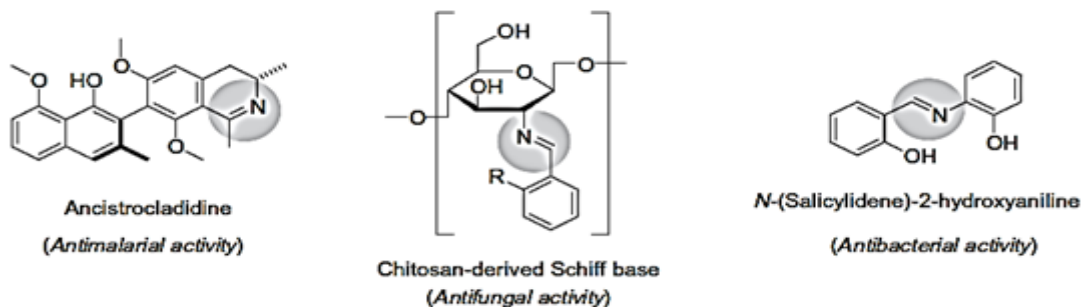
یکی از مسائل مهم در روش تراکم تکی، هنگام سنتز کمپلکس‌ها با برخی لیگاندها، هیدرولیز باز شیف است که منجر به تشکیل محصولات بازآرایی شده، می‌گردد. هیدرولیز به عوامل مختلفی مانند ماهیت یون‌های فلزی، PH واکنش میانی، اندازه حلقه‌ی کی‌لیت تشکیل شده با باقی‌مانده‌ی دی‌آمین از باز شیف و توانایی کئوردیناسیون تعداد آنیون‌ها بستگی دارد. به عنوان مثال بازآرایی و هیدرولیز بازهای شیف کمپلکس شده با منگنز (II، III) بیشتر از یون‌های فلزی دیگر اتفاق می‌افتد. PH اسیدی نیز هیدرولیز برخی لیگاندهای باز شیف را تسهیل می‌کند. برخی یافته‌ها نشان داده‌اند که پایداری باز شیف تراکم تکی که توسط روش آنیون هدایت شده است با اثر تراکم هم‌زمانی کاتیونی تنظیم شده است. در این حالت، یون فلزی در تراکم وارد می‌شود و هنگامی که یکی از محل‌های کئوردیناسیون استوایی با یک آنیون قوی مانند آنیون‌های آزید یا تیوسیانات، جفت می‌شود، باز شیف پایدار می‌شود. اما وقتی بخش آنیونی گروه کئوردیناسیون ضعیف باشد، مانند آنیون‌های پرکلرات یا نیترات، باز شیف دستخوش تجزیه هیدرولیزی می‌گردد [۳۰].

در پایان بخش سنتز کمپلکس‌ها لازم به یادآوری است که در میان عناصر واسطه، بررسی‌های گسترده‌ای بیشتر بر روی فلزات مس (II) و نیکل (II) که آن‌ها در نقش عامل تراکم دهنده‌ی هم‌زمانی مناسب در بسیاری سنتزها دخالت دارند و کمپلکس‌های محلول می‌دهند، انجام شده است. همچنین نیکل (II) میتواند به شکل‌های کم اسپین و پر اسپین، مطابق با خصوصیات ساختاری لیگاندها، وجود داشته باشد [۲۳].

۸-۱ کاربردهای بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها

با توجه به این‌که کمپلکس‌های باز شیف، مشابه ترکیبات موجود در جانداران بخصوص پروتئین‌ها و آنزیم‌های فلزدار، کنترل‌کننده‌ی اعمال مهم زیستی و حیاتی در سلول‌ها می‌باشند، سنتز کمپلکس‌های باز شیف و بررسی خواص آن‌ها، از توجه و علاقه و اهمیت روزافزونی برخوردار است [۳].

مشتقات طبیعی و ترکیبات غیرطبیعی گروه‌های ایمین یا آزومتین ویژگی‌های متفاوتی از خود نشان می‌دهند. گروه ایمینی در ترکیبات زیادی، ظاهر می‌گردد و منجر به ایجاد فعالیت بیولوژیکی در آن‌ها می‌گردد [۱۴]. مثال‌هایی در شکل ۱-۱۴ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۴ مثال‌هایی از بازهای شیف طبیعی و غیرطبیعی با فعالیت بیولوژیکی [۱۴]

مطالعات گوناگون نشان داده است که گروه آزومتین فعالیت بیولوژیکی دارد [۴، ۱۳]، که احتمالاً به خاطر وجود جفت الکترون اتم نیتروژن در این گروه باشد [۱۳]. بازهای شیف مواد با کاربردهای زیاد در ترکیبات آلی هستند. این مواد در نقش رنگ‌دانه^۱، رنگ^۲، کاتالیزگر، واسطه‌های میانی در سنتزهای آلی برای تولید مواد ویژه مانند داروها [۲]، مواد افزودنی به لاستیک [۲]، و تثبیت کننده‌ی پلیمری، به کار برده می‌شوند. بازهای شیف هم‌چنین فعالیت‌های بیولوژیکی خوبی مانند خواص ضد قارچ^۳، ضد میکروب^۴ [۱۴، ۳۱]، ضد مالاریا^۵، ضد ویروس [۴، ۱۴]، از خود نشان می‌دهند [۱۴] و نیز از آن‌ها در فن‌آوری الکترونیک نوری^۶ استفاده شده است [۱۸].

بنزیل و ترکیبات وابسته به آن‌ها نیز به‌عنوان کمپلکس‌های فعال بیولوژیکی و معرف‌های

تجزیه‌ای^۷ استفاده‌ی زیادی دارند که نمونه‌ای قبلاً در شکل ۱-۸ نشان داده شده است [۱۵].

-
- 1 Pigments
 - 2 Dyes
 - 3 Antifungal
 - 4 Antibacterial
 - 5 Antimalarial
 - 6 Optoelectronic technology
 - 7 Analytical reagents

۱-۸-۱ فعالیت‌های کاتالیزگری بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها

تعداد زیادی از کمپلکس‌های فلزی واسطه با لیگاندهای باز شیف در نقش کاتالیزگرهای همگن^۱ و ناهمگن^۲ به کار رفته‌اند [۴، ۳۲]. فرآیندهای همگن ایراداتی نظیر، دشواری جداسازی، حلقه‌دار کردن کاتالیزگرها، انتقال فلز فعال به داخل حلال و نیز پایداری کم کاتالیزگر دارند. بنابراین روش‌های متعددی جهت توسعه فرآیندهای ناهمگن با استفاده از کاتالیزگرهای باز شیف، ارائه شده‌اند. مثلاً کمپلکس‌های فلزی واسطه می‌توانند از طریق کئوردینه شدن، جاذبه‌های الکترواستاتیکی توسط لیگاندهای منطبق بر ساختار یا جذب سطحی گونه‌های متخلخل بر روی پلیمرها، تثبیت شوند. روش دیگر ناهمگن کردن، شامل کمپلکس دادن فلز در منافذ ریز مولکولی است و روش جدید هتروژنی کردن، برای کاتالیزگرهای باز شیف، بر اساس جاذبه‌های واندروالسی بین تک لایه نانو لوله‌ای و کمپلکس‌های سیس-دی‌اکسو مولیبدن(VI) است که لیگاندهای باز شیف دودندانه، به‌عنوان کاتالیست فعال درگیر می‌گردند [۳۲].

در تولید آمین‌ها، در فرآیندهای صنعتی از واکنش کاهش کربونیلی ترکیبات نیترو- و نیتروزو- در حضور کربن مونوکسید و استفاده از ترکیباتی از فلزهای گروه VIII B و سلنیومی در نقش کاتالیزگر استفاده شده است. روش دیگر استفاده از ترکیبات سولفوریل باز شیف، بخصوص دارای وزن مولکولی پایین، در نقش کاتالیزگر می‌باشد [۲].

کمپلکس‌های باز شیف منگنز، بخصوص در اپوکسایش نامتقارن اولفین‌ها، رفتار کاتالیزگری خوبی از خود نشان داده‌اند. این همان راهی است که با حالت‌های اکسایش بالاتر در سیستم‌های طبیعی، همچون درگیر شدن اکسیژن در کمپلکسی از فتوسنتز گیاهان سبز مانند درگیر شدن اجزای اکسو منگنز(V) سالن رخ می‌دهد، البته باید توجه داشت که کمپلکس‌های منگنز در حالت‌های اکسایش بالاتر از (IV)، بخصوص با لیگاندهای بیولوژیکی مناسب، به ندرت وجود دارند [۱۱].

1 Homogeneous
2 Heterogeneous

کمپلکس‌های باز شیف منگنز(III) مانند منگنز سوپراکسید دیسموتاز، منگنز کاتالاز، منگنز پراکسیداز، منگنز ریبونوکلئوتید ردوکتاز و از همه مهم‌تر کمپلکس اکسیژنی OEC¹، که در فتوسیستم² II گیاهان سبز وجود دارد و منجر به تجزیه آب به اکسیژن می‌شود، نقش مهمی نیز در سیستم‌های بیولوژیکی ایفا می‌کنند [۳۳].

از کمپلکس‌های باز شیف فعال نوری(کایرال) به عنوان کاتالیزگر، در واکنش‌های مختلف مانند اکسیداسیون، هیدروکسیلاسیون [۶، ۱۸]، تراکم آلدولی و اپوکسیداسیون اولفین‌ها [۶، ۱۸]، استفاده می‌گردد. مثلاً از کمپلکس‌های پیریدیل بیس(ایمید) و پیریدین بیس(ایمین) با یون‌های Co(II) و Fe(II) در نقش کاتالیزگر در پلیمریزاسیون اتیلن و پروپیلن استفاده شده است. از کمپلکس‌های فنوکسی ایمین(FI) با زیرکونیم، تیتانیم و وانادیم و نیز از کمپلکس‌های باز شیف Ni(II) و Pd(II) در نقش کاتالیزگر در پلیمریزاسیون اتیلن استفاده شده است. از کمپلکس‌های باز شیف در فرآیندهای پلیمریزاسیون و بازکردن حلقه سیکلو آلکن‌ها در دمای پایین با کنترل جرم مولکولی پلیمرها بدون هیچ‌گونه واکنش جانبی استفاده شده است. از کمپلکس‌های باز شیف در اکسایش سولفیدها، تیوانیزول‌ها، آلدئیدها، فنل و استیرن و واکنش‌های الکیلاسیون‌های آلیلی، هیدروسیلاسیون، تجزیه هیدروژن پراکسید، ایزومریزاسیون، آنولاسیون، کربونیل‌اسیون [۶، ۳۱، ۳۴]، پلیمریزاسیون شیر [۱۸] هیدروفرمیلاسیون [۳۴]، و هیدرولیز [۳۱] و در فعال‌سازی پیوندهای آروماتیکی کربن با هیدروژن (ارتومتاسیون) [۳۵]، نیز استفاده گردیده است. از طرفی پایداری حرارتی و رطوبتی بالای تعدادی از کمپلکس‌های باز شیف، استفاده‌ی آن‌ها را در نقش کاتالیزگر در واکنش‌های با دماهای بالا، بدون هیچ‌گونه کنترلی روی وزن مولکولی پلیمرها، میسر کرده است [۶].

1 Oxygen-evolving-complex
2 PS II

۱-۸-۲ بازهای شیف دی تیو کربازات و کمپلکس‌های آن‌ها

بازهای شیف دو دندانه از S-متیل دی تیو کربازات (SMDTC) یا S-بنزیل دی تیو کربازات‌ها (SBDTC) و کمپلکس‌های فلزی دو ظرفیتی آن‌ها به علت فعالیت‌های ضد میکروبی، ضد قارچی، ضد ویروسی و ضد تومور^۱ و سرطان، در حوزه‌ی علوم پزشکی، از توجه ویژه‌ای برخوردارند [۳۶].

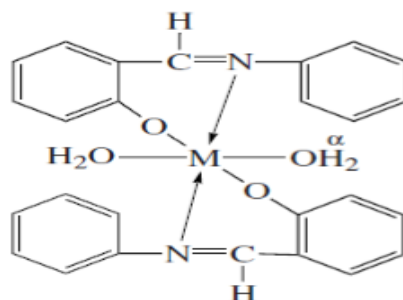
دی تیو کربازیک اسید و مشتقات آن‌ها به دلیل دارا بودن کئوردیناسیون فریبنده^۲ و اختلافات فضایی کئوردیناسیون با یون‌های فلزی متفاوت، اثر حشره کشی^۳ از خود نشان داده‌اند. ترکیبات دی تیو کربازات و کربازول خواص انتقال حفره خوبی داشته، انتقال بار کمپلکس‌های فلزی آن‌ها در ناحیه‌ی نور مرئی، توسط فرآیندهای تولید حامل‌های نور^۴ انجام می‌شوند، مثلاً یکی از کمپلکس‌های چهار کئوردینه‌ی روی (II)، با نام بیس‌بنزیل N-(ایندول-۳-یل متیلن) هیدرازین کربو دی تیوآتوروی (BHCZ)، در بهبود زخم روی موش‌های صحرایی سرعت فزاینده‌ای از خود نشان داده است [۳۶].

۱-۸-۳ کمپلکس‌های فلزی باز شیف آمینواسیدی

کمپلکس‌های فلزی باز شیف مشتق شده از آمینواسیدها، نقش مهمی به عنوان ترکیبات پایه در بیشتر مدل‌های پیچیده‌ی بازهای شیف آمینواسیدی دارند و کلید واسطه‌هایی در واکنش‌های متابولیسمی که آمینواسیدها در آن درگیرند از قبیل دکربوکسیلاسیون^۵، ترانس آمیناسیون^۶، راسمیزاسیون^۷ و شکسته شدن پیوند C-C کاتالیز شده توسط آنزیم‌ها، هستند. مثلاً کمپلکس‌های باز شیف آمینواسیدی مشتق شده از ۲-هیدروکسی-۱-نفتالیدها، به علت استفاده آن‌ها در نقش ردیاب‌ها^۸، در پزشکی هسته‌ای و نیز عامل ضد میکروبی و ضد سرطانی بسیار مهم هستند [۱۳].

-
- 1 Antitumour
 - 2 Intriguing coordination
 - 3 Biocidal
 - 4 Photo carrier
 - 5 Decarboxylation
 - 6 Transamination
 - 7 Racemization
 - 8 Radiotracers

مس به همراه منیزیم، کلسیم، آهن، روی، کروم، وانادیم و منگنز عناصر فلزی ضروری بوده، فعالیت بیولوژیکی زیادی از خود نشان می‌دهند و اگر با کمپلکس‌های پروتئینی فلزی شرکت کننده در انتقال اکسیژن هم‌پیوند شوند، واکنش‌های انتقال الکترونی یا ذخیره‌ی یون‌ها با بازدهی بالا را موجب می‌گردند، زیرا به آسانی تهیه شده، به عنوان حشره‌کش^۱ (ضد آفت)، علف هرز کش^۲، یا به شکل‌های طبیعی در بررسی فعالیت‌های شکافتگی DNA [۳۷] استفاده می‌شوند [۳۸]. نمونه‌ای از کمپلکس در شکل ۱-۳۵ نشان داده شده است.



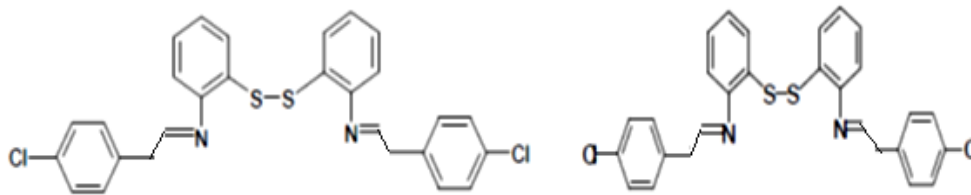
شکل ۱-۳۵ نمونه‌ای از کمپلکس‌های پروتئینی با یونهای فلزی منگنز، کبالت و روی [۳۸]

برهم‌کنش‌های برخی یون‌های فلزی بیولوژیکی مانند مس (II) با مشتقات L-آمینواسیدی و پپتیدی، قابل توجه‌اند، زیرا این فلزات اغلب به عنوان یون‌های فلزی در آنزیم‌ها، به کار رفته‌اند [۳۹].

۱-۸-۴ استفاده از بازهای شیف در جلوگیری از خوردگی فلزات

از محصولات تراکمی باز شیف با فرمول عمومی $R_2C=NR'$ بیشتر جهت جلوگیری از خوردگی اسیدی استیل زنگ‌زن، استیل نرم، آلومینیم و مس استفاده می‌شود. پدیده‌ی قابل توجه این است که باز شیف به وضوح توانایی قوی‌تری در جلوگیری از خوردگی نسبت به آمین‌ها، از خود نشان می‌دهند، اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون نشان می‌دهد که انواع بازدارنده‌ها توسط جذب سطحی روی استیل زنگ‌زن از خوردگی آن جلوگیری می‌کنند. با محاسبه‌ی عواملی مانند انرژی فعال‌سازی و ترمودینامیکی در دماهای متفاوت، میزان اثر بازدارنده‌گی بدست می‌آید [۴۰]. نمونه‌ای از این لیگاندها در شکل ۱-۳۷ نشان داده شده‌اند.

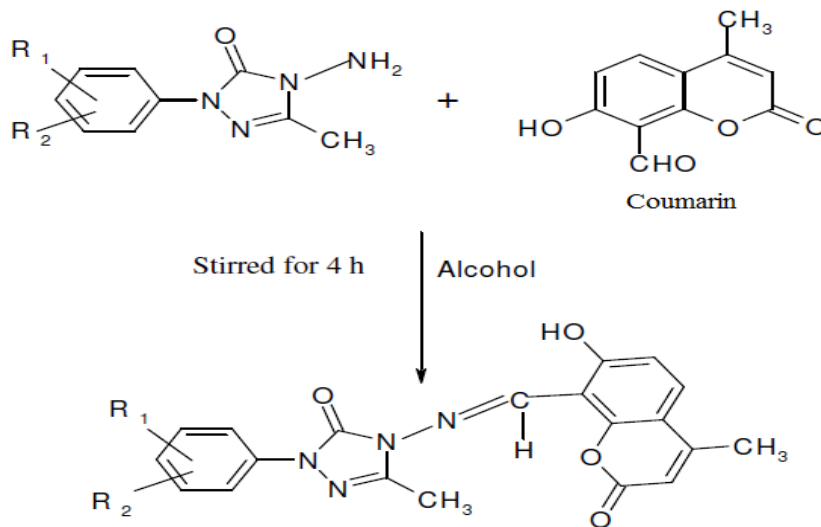
1 Pesticide
2 Herbicidal



شکل ۱-۳۷ ساختارهای شیمیایی برخی بازدارنده‌های باز شیف [۴۰]

۱-۸-۵ استفاده از بازهای شیف به عنوان دارو

خصوصیات ساختاری ترکیبات بین یونی^۱ مورد توجه داروسازان است و با توجه به ساختار غیرقطبی فعالیت‌های بیولوژیکی گسترده‌ای نشان می‌دهند. دو دسته از این ترکیبات فعال بیولوژیکی، کومارین‌ها^۲ و تری‌آزول‌ها^۳ هستند که تشکیل باز شیف می‌دهند، سیستم‌های حلقوی تشکیل شده، دارای الکترون‌های نامستقر بوده، در اثر اختلال الکترون‌ها در سیستم بین یونی، یک بخش غیرقطبی متضاد، در حداکثر چهار زنجیر اتمی، به وجود می‌آید که این بخش ارزش دارویی داشته و خواص ضد میکروبی و ضد قارچی نشان می‌دهند [۴۱]. نمونه‌ای در شکل ۱-۳۸ نشان داده شده است.



شکل ۱-۳۸ نمونه‌ای از بازهای شیف بر پایه کومارین با خواص دارویی [۴۱]

- 1 Meso-ionic
- 2 Coumarins
- 3 Triazoles

۸-۶ کاربردهای بازهای شیف در دیگر موارد خاص

برخی کمپلکس‌های باز شیف خواص مغناطیسی [۴، ۴۲]، گزینش پذیری و خواص نوری دارند [۴]. همچنین بازهای شیف ابزار مهمی برای شیمی‌دانان معدنی بوده بطوری که در طراحی مولکول فرومغناطیس، کاتالیزورها و کریستال‌های مایع کاربرد وسیعی دارند [۴۳]. از کمپلکس‌های باز شیف بخصوص در ارتباط با بحث خود انباشتگی کمپلکس‌های کلاستر، در انجام فعالیت‌های بیولوژیکی مهم در نقش کاتالیزگر در واکنش‌های شیمیایی گوناگون و واکنش‌های فوتوشیمیایی، استفاده شده است [۴۳]. استفاده از آن‌ها در انواع طیف‌سنجی‌ها، گیرنده‌های پاسخ‌های الکتروشیمیایی برای باردار شدن و انگل‌های خنثی کاربرد دارد [۳۹]. این کمپلکس‌ها همچنین در حوزه‌های مختلف و فعالیت‌های ویژه، مانند داروشناسی و فیزیولوژی، مرض‌های رفتاری، واکنش‌های بیوشیمیایی و تنظیم‌کننده‌های بیولوژیکی به کار می‌روند، که در این میان مولکول‌هایی که توانایی تغییرناپذیری و اصلاح نوکلئیک اسیدها را داشته باشند، بیشتر در کاربردهای قوی در نقش عوامل شیمی درمانی [۲۰، ۳۷] استفاده می‌شوند [۲۰].

در حوزه‌ی شیمی بیومعدنی^۱ توجه به کمپلکس‌های باز شیف با فلزات واسطه و واسطه‌ی داخلی مدل جالب توجه از سنتزهای شامل فلز در پروتئین‌ها و آنزیم‌ها نیز می‌باشد، از جمله آنزیم آمیدواکسیداز^۲ بیشتر یک کوآنزیم^۳ دارای یون‌های مس(II) جهت فعالیت‌های کاتالیزگری خود نیاز دارد. اوره‌آز^۴، اولین آنزیم کریستالی شده، یون‌های نیکل(II) دارد و آنزیمی مهم در کشاورزی و در پزشکی بوده، منجر به افزایش سرعت هیدرولیز اوره به آمونیاک و کربامیک اسید، می‌گردد. همچنین کمپلکس‌های باز شیف از مس(II) و نیکل(II) به عنوان بازدارنده در برابر اوره‌آز و زانتین‌اکسیداز^۵ مورد توجه می‌باشند [۱۸].

1 Bioinorganic chemistry

2 Amidooxidase

3 Coenzyme

4 Urease

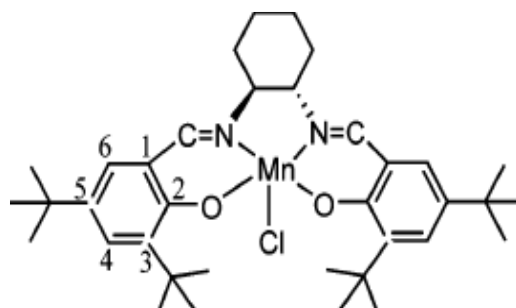
5 Xanthine oxidase

از کمپلکس‌های مسطح مربع نیکل(II) با گروه N_2O دهنده در سیستم‌های آنزیمی اکسایشی و کاهشی و فعال‌سازی حامل‌های بیولوژیکی، و نیز به همراه کمپلکس‌های مشابه از مس(II) در شیمی سبز، به کار می‌روند. از کمپلکس‌های باز شیف مس‌دار گوناگون با اعداد کئوردیناسیون ۴ تا ۶، به دلیل انعطاف‌پذیر بودن فضای کئوردیناسیون یون $Cu(II)$ ، در نقش کاتالیزگر در پلیمریزاسیون اولفین‌ها و نیز فعال‌سازی اکسیژن استفاده شده است [۴۴].

کمپلکس‌های فلزی از بازهای شیف با لیگاندهای کی‌لیت چهاردندانه نوع سالن با اتم‌های دهنده N و O، با عنوان متالو-سالن‌ها مشابه متالو-پورفیرین‌ها عمل می‌کنند، بنابراین متالو-سالن‌ها، به تقلید طبیعی از آنزیم‌ها، در فعالیت‌های مختلف مانند سوپراکسید دیسموتاز و کاتالاز، در بخش‌های بیولوژیکی، تجزیه‌ای و داروشناسی، شرکت می‌کنند. در این میان مشخص شده است که کمپلکس‌های $Mn(III)$ -salen، بیشتر مؤثر و کارآمد هستند [۴۵].

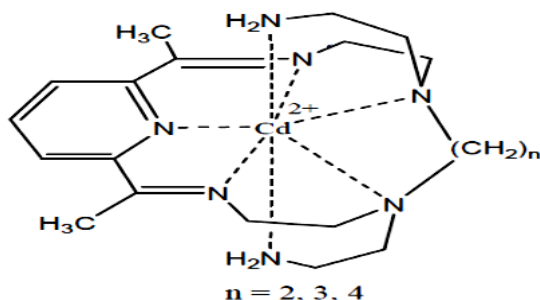
آنزیم‌های سیتوکروم P-450 دسته‌ای از کاتالیزگرهای اکسایش بیولوژیکی هستند که توانایی انجام اپوکسایش با گزینش‌پذیری انانتیومری از اولفین‌های پیش فعال نوری^۱ را دارند. در این میان متاپورفیرین‌ها با روشی مشابه متالو-سالن‌ها، اپوکسایش با گزینش‌پذیری انانتیومری را بهبود می‌بخشند. فعالیت نوری متالو-سالن‌ها از جمله کاربردهای کاتالیزگری آن‌ها جهت سنتزهای نامتقارن می‌باشد بطور مثال ژاکوبسن^۲ و کاتسوک^۳ از کاتالیزگرهای $Mn(III)$ -salen در اپوکسایش نامتقارن استفاده کردند، واکنش ژاکوبسن-کاتسوک^۳ یک روش تشخیصی بوده، توانایی گسترده‌ای در اپوکسایش اولفین‌های با عدم انطباق ساختاری^۴ دارد، کاتالیزگر ژاکوبسن که در شکل ۱-۴۰ نشان داده شده است، بصورت تجاری نیز وجود دارد [۴۶].

1 prochiral
2 Jacobsen
3 Katsuki
4 unfunctionalize



شکل ۴۰-۱ کاتالیزگر ژاکوبسن [۴۶]

از کمپلکس‌های فلزی لیگاندهای درشت حلقه پلی‌آزا- یا اکسآزا- با گروه‌های دهنده‌ی آویزان، به عنوان معرف‌های درمانی و کاتالیزگر استفاده شده است [۴۷]، که یک نمونه از آن در شکل ۴۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۴۱-۱ کمپلکس‌های Cd(II) با دو مولکول آمینواتیل دارای بازوهای آویزان

با بخش‌های هگزآمین‌ها و ۲، ۶-دی‌استیل-پیریدین [۴۷]

از کمپلکس‌های فلزی بتادی‌کتون‌ها بیشتر به عنوان افزودنی‌های سوختی، سیال‌های بحرانی^۱ در تصفیه آلودگی‌ها، ساخت فیلم نازک سوپرسانا و تهیه کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن استفاده می‌گردد، مانند کی‌لیت‌های آهن (II) و آهن (III) با بتادی‌کتون‌ها که در نقش کاتالیزگر در زدودن هیدروژن‌سولفید از گاز طبیعی به کار می‌روند، و نیز بازوهای شیف از دی‌آمین‌های آروماتیک با بتادی‌کتون‌ها، لیگاندهای چنددندانه ایجاد می‌کنند [۴۸].

الکترودهای انتخاب‌گر یدیدی بر پایه کمپلکس‌های باز شیف کبالت (II) و جیوه (II) گزینش‌پذیری بالا نسبت به یون یدید دارند و در شناسایی و تعیین یون تیوسیانات در زباله‌های صنعتی جهت حفاظت محیط زیست به کار می‌روند [۴۹].

آلدئیدها و کتون‌های زنجیر بلند، که در لارو حشرات و مهره‌داران دیده می‌شوند، با آمین‌های استخلافی پیریدین مانند ۳-آمینوپیریدین، ۳-(آمینومتیل)پیریدین یا ۲-آمینوپیریمیدین، بازهای شیفی ایجاد می‌کنند که در تهیه مواد مناسب جهت آشکارسازی زنجیرهای آلکیلی در طیف سنجی جرمی به کار می‌روند [۵۰].

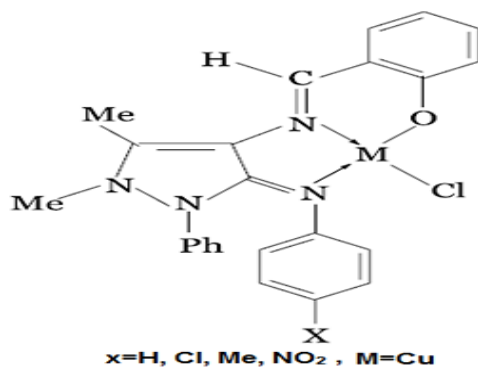
از لیگاند باز شیف سالیسیدین، که توانایی کی‌لیت شدن بالایی دارد و پایداری کمپلکس‌های آن با یون‌های فلزی بالاست، نیز در نقش بازدارنده در اکسیداسیون پلی‌اتیلن‌گلیکول محلول، استفاده می‌شود [۵۱].

بازهای شیف سالیسیل‌آلدئید تیو توانایی‌های مهمی در خواص شیمیایی و بیولوژیکی دارند که رفتارهای ضد میکربی، ضد مالاریایی و ضد ویروسی آن‌ها مشاهده شده است، همچنین مشتقات بنزوتیازولی دارای طیف وسیعی از فعالیت‌های دارویی شامل داروهای ضد میکرب، ضد قارچ، مخدر^۱، ضد تشنج^۲، ضد آدرنالین^۳ و فعالیت‌های ضد درد می‌باشند [۳۵].

از کمپلکس‌های باز شیف دو هسته‌ای مس با تتراگلیکول آلدئید-فنیل‌آلانین نیز در فعالیت‌های کاتالیزگری مانند پلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات (MMA) و فعالیت‌های بیولوژیکی مانند ضد میکرب، ضد تب^۴ و ضد سرطان استفاده می‌گردد، به علاوه یک خورنده‌ی خوب رادیکال آنیون O_2^- هستند [۵۲].

خواص الکتروشیمیایی و ضد میکربی کمپلکس‌های باز شیف مس مشتق شده از سالیسیلیدین-۴-آمینوآنتی‌پیرن و آنیلین یا آنیلین‌های جانشین شده مشخص شده است [۵۳]. ساختار در شکل ۱-۴۵ نشان داده شده است.

1 Dopaminergic
2 Anticonvulsant
3 Antiadrenergic
4 Antiphlogistic



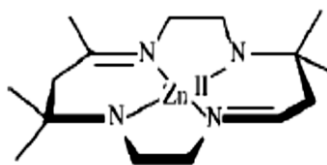
شکل ۱-۴۵ ساختار کمپلکس باز شیف سالیسیلیدنی [۵۳]

کمپلکس‌های فعال نوری نیکل(II)، از α -آمینواسیدها حاصل شده‌اند که ابزار قوی و ارزان قیمتی جهت تهیه‌ی آناتیومری خالص بدون کد^۱ آمینواسیدها و تشخیص عیوب توموری مغز و بد عمل کردن نورون‌های عصبی، توسط نشر پرتونگاری پوزیترونی، می‌باشند [۵۴].

پلیمرهای کئوردیناسیون لانتانیدی نیز در بحران‌های اقتصادی همچون محیطی، پزشکی، سطحی، پلیمر، فوتوشیمیایی و علوم نانو، مهم هستند [۵۵].

حساسیت بالای خانواده‌ی پروتئینی رودوپسین^۲ به دلیل گروه رنگی رتینال^۳ است، نوعی باز شیف پروتونه شده دستخوش تغییر ایزومریزاسیون نوری، روی جذب فوتون شده، در پروتئین رودوپسین انسانی، ایزومر ۱۱-سیس رتینال را به شکل تمام ترانس ایزومر کرده، در صورتی که در رودوپسین باکتری، نوع تمام ترانس رتینال به شکل ایزومر ۱۳-سیس ایزومر می‌گردد [۵۶].

یکی از انواع کمپلکس‌های فلزی، کمپلکس‌های باز شیف درشت حلقه از Zn(II) هستند که به ندرت در کاتالیز کردن هیدرولیز کربوکسیلیک استرها، در فعالیت‌های بیولوژیکی بدن انسان، به کار می‌روند که در واقع نوعی تقلید زیستی می‌باشد [۵۷]. که در شکل ۱-۴۸ نشان داده شده است.



شکل ۱-۴۸ ساختار کمپلکس باز شیف از روی [۵۷]

1 Non-code
2 Rhodopsin
3 Retinal

سورفکتانت‌های باز شیف کاتیونی، خواص جذب سطحی [۵۸]، و خواص ترمودینامیکی خوبی در فرآیندهای جذب سطحی داشته و در پیشگیری از رشد میکرب‌ها و جلوگیری از خوردگی فلزات به کار برده می‌شوند، در این میان ترکیبات با گروه‌های عاملی دارای اتم‌های ناجور دهنده‌ی الکترون هستند که جذب سطح فلز شده، فعالیت‌های مکان‌های خوردگی را کند می‌کنند و نیز جهت غلبه بر مسائل هشداری و مقاومت میکربی آنتی‌بیوتیک‌ها به کار می‌روند [۵۹].

هم‌چنین بازهای شیف با سازگاری محیطی از وانیلین و سورفکتانت‌های کاتیونی، با بازدهی قابل قبولی در نقش عامل امولسیون کننده و تست‌های توانایی تنزل زیستی^۱ در قلمروهای حیوانی و بیشتر گیاهی، سنتز و شناخته شده‌اند، که خواص ضد طاعون، ضد آفت^۲ داشته و در نقش بازدارنده‌های خوردگی در خوردگی فلزات به کار می‌روند [۵۸].

بازهای شیف ارتوفنیل‌دی‌آمین با استواستانیلید سنتز شده در الکل و کمپلکس‌های آن تنوع کاربردی در زمینه‌های بیولوژیکی، بالینی^۳، تجزیه‌ای و ضد سرطانی قوی دارند. در این لیگاند هر دو اتم اکسیژن و نیتروژن قدرت دهنده‌گی با یون فلزی دارند و منجر به افزایش فعالیت برخی داروها می‌شوند [۶۰، ۶۱]. برخی کمپلکس‌های فلزی واسطه باز شیف با اتم‌های دهنده نیتروژن و اکسیژن با پیکربندی غیرمعمول، به مولکول‌های محیطی اطراف حساسند و مشخصات فضایی اطراف فلز مرکزی مانند ساختار هندسی، تعداد لیگاندهای کئوردینه شده و گروه‌های دهنده‌ی آن‌ها، عوامل کلیدی در پروتئین‌های فلزی^۴ با اعمال خاص هستند [۶۱].

ملامین نام رایج ۲، ۴، ۶- تری‌آمینو-s-تری‌آزین است که یک تری‌مر سیانامیدی است، کوپلیمرهای باز شیف بر پایه ملامین خواص نوری، الکتریکی و الکترونیکی دارند، رزین‌های ملامین شفاف بوده، پایداری مکانیکی و گرمایی بالایی داشته، در بسیاری کاربردها شامل ساخت ظروف پلاستیکی و قطعات رابط نوری به کار برده می‌شوند [۶۲].

1 Biodegradability
2 Pesticide
3 Clinical
4 Metalloproteins

آدامانتان آمین، اثر بارز و آشکاری در کنترل پوست‌اندازی ویروس آنفلوآنزای A و کاهش دهنده‌ی علائم پارکینسون دارد. ارتووانیلین یک آلدئید طبیعی است که در هورمون جنسی وجود دارد و عامل شکم‌درد بوده، منبع آن استفاده از ادویه‌جات است [۶۳].

فعالیت‌های ضد اکسیدانته، DNA-binding و خواص فلونورسانسی حالت جامد کمپلکس‌های Cu(II)، Zn(II) و Ni(II) با باز شیف مشتق شده از کینولین^۱، فلاون^۲ و کومارین^۳ بررسی و شناخته شده است. فعالیت‌های بیولوژیکی هم‌چون ضد تورم، ضد مالاریا و ضد میکربی در پیوستگی مدهای DNA در داروها، مناسب هستند. انواع فعل و انفعالات در فعالیت بیولوژیکی خیلی از داروها مهم هستند و مکانیسم آن‌ها، از پاسخ‌دهی DNA در سلول‌های سرطانی جلوگیری می‌کند [۶۴].

لیگاند باز شیف ۱، ۱۰-فنانترولین-۵، ۶-دی‌ان(فن-دی‌آمین) لیگاندی مستعد برای تجمیع با مواد آلی فلزی است و خود در نقش یک لیگاند دوکی‌لیتی عمل کرده، از کمپلکس‌های آن با نیکل، روتنیم، کبالت، اسمیم و آهن در سنتزهای شیمیایی^۴ و حرارتی^۵ جهت تشکیل نانو ذرات بخصوص برای نیکل(II) اکسید، خواص کاتالیزگری، ضد میکربی و نیز فعالیت الکتروکاتالیزگری^۶ جهت اکسایش NADH و طراحی و ساخت مواد مغناطیسی جدید، استفاده می‌گردد. [۶۵].

بازهای شیف استری دارای فروسنیل‌آنیلین و آنیلین ساده از تراکم اسیدی آلیفاتیک با آلدئیدهای متناظر، در نقش ترکیبات آلی فلزی با پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، کاربردهای وسیعی برای تهیه مشتقات عاملی مورد استفاده در حوزه‌های کاتالیزگری، مهندسی بلور و شیمی آلی فلزی حیاتی دارند. هم‌چنین با افزودن نیمه‌ی فروسنی به داروهایی مانند، فروسن آسپیرین، داروهای ضد سرطان فروسن کوئین و فروسیفن، فروسن‌هیدروکسی‌تاموکسی‌فن و فروکلروکوئین، افزایش فعالیت در این داروها مشخص شده است [۶۶].

1 Quinoline
2 Flavone
3 Comarin
4 Sonochemical
5 Hydrothermal
6 Electrocatalytic

فلزهای واسطه مختلف شامل Cu، Co، Fe و Mn کمپلکس‌های باز شیف چهار هیدروژنی می‌دهند که بصورت M-[H₄]Schiff (=Schiff سالن، سالفن و سالیسی‌هگزین) مشخص می‌شوند و با زئولیت γ کپسولی شده، تولید کاتالیزگرهای M-[H₄]Schiff/ γ می‌کنند که جهت اکسایش سیکلوآلکان‌ها مانند سیکلوهگزان، از طریق مکانیسم رادیکالی، با فعالیت و گزینش‌پذیری بالا، استفاده می‌شوند، از کمپلکس Mn-Salen/X بیشتر در اکسایش استایرن و p-زایلین و از کمپلکس Cu-Salen، پس از کپسولی شدن در زئولیت γ ، در اکسیداسیون فنل و از کمپلکس Mn(III)-Salen/ γ در نقش کاتالیزگر انانتیوگزین ناهمگن در اپوکسایش آلکن‌ها، استفاده شده است. هم‌چنین مشخص شده است که کمپلکس‌های تتراهیدروسالن مس (Cu-[H₄]-Salen)، در اکسایش همگن آلکیل بنزن‌ها و سیکلوهگزان، فعالیت بیشتری از کمپلکس‌های Cu-Salen دارند [۶۷].

لیگاند‌های باز شیف هتروسیکلی و کمپلکس‌های آن‌ها، با خواص دارویی کاربردهای مختلفی در حوزه‌های بیولوژیکی [۱۶، ۶۸]، ضد تشنج^۱، ضد تومور، داروی درمان حملات ناگهانی صرع [۱۶]، بالینی، تجزیه‌ای و صنعتی دارند، که برهم‌کنش این کمپلکس‌ها با DNA، به دلیل امکان به کارگیری آن‌ها در نقش عوامل درمانی، بیشتر مورد توجه می‌باشد [۶۸].

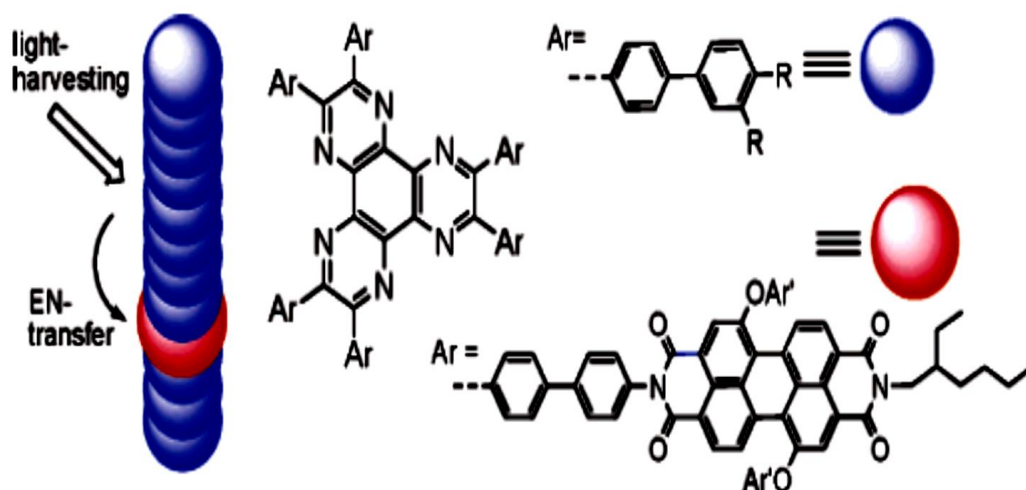
کمپلکس‌های سه دندان هتروسیکل باز شیف فعال نوری از Cu(II) و Zn(II) با چند N-آلکیلیدین، در شیمی معدنی دارویی، داروشناسی به عنوان عامل ضد تومور شناخته شده می‌باشند، و مانند مدل‌های غیرآنزیمی در ویتامین B₆ از سیستم‌های باز شیف آمینواسیدی هستند که کلید تشخیص واکنش‌های متابولیسمی آمینواسیدها هم‌چون ترانس‌آمیناسیون، دکربوکسیلاسیون و الیمیناسیون بوده، رفتارهای شیمی درمانی سرطان، کاهش سمیت، برهم‌کنش با هدف DNA و فعالیت علیه ویروس‌های سرطانی انسان از خود نشان می‌دهند [۶۹].

نیمه رساناهای آلی به دلیل کاربردهای آن‌ها در قطعات الکترونیکی و الکترونیکی نوری مانند سلول‌های فتوولتایی، دیودهای نشر نور و ترانزیستورهای با اثر میدانی، جالب توجه هستند. طراحی و سنتز نیمه رساناهای آلی نوع p (انتقال حفره‌ای)، با ایفای نقش مناسب و پایداری محیطی بالا، بیشتر از نوع n (انتقال الکترونی) انجام شده است. تعیین ساختارهای سه بعدی مناسب آن‌ها به میزان زیادی، حلالیت و توانایی تشکیل فیلم و ساخت جانشین‌های این مواد در فرآیند حل شدن با خواص الکترونیکی سازگار را بهبود می‌بخشد [۷۰].

از بازهای شیف چهار دندانه‌ی دی‌ایمینو مخصوصاً کمپلکس‌های باز شیف وانادیل در برخی فرآیندهای بیولوژیکی مانند عوامل بیولوژیکی باکتریو رودوپسین و درک ساختار بیومولکول‌ها و نیز در نقش کاتالیزگر در برخی فرآیندهای صنعتی و کاتالیزگرهای گزینش‌پذیر جهت اپوکسایش اولفین‌ها، استفاده شده است [۷۱].

۱، ۴، ۷، ۱۰- تتراآزا سیکلودودکان (Cyclen) یک واسطه مهم برای سنتز عامل‌های حلقه‌ساز بوده، بویژه از کمپلکس‌های این لیگاندها با یون‌های فلزی پارامغناطیس، مانند یون گادولینیم در عیب‌شناسی، درمان‌شناسی و در نقش عامل‌های مقایسه تصویر رزنانس مغناطیس هسته بیشتر استفاده می‌شود [۷۲].

در سیستم‌های طبیعی، خودانباشتگی کلروفیل II به روش‌های بسیار منظم جهت دستیابی به محصول نوری و انتقال انرژی با بازدهی بالا انجام می‌گیرد. با الگوبرداری از سنتز غیرکووالانسی در سیستم طبیعی، به عنوان فن جدید در ایجاد بخش‌های مصنوعی هم‌چون خودانباشتگی سیستم‌های چند پورفیرینی، استفاده شده است، مانند خودانباشتگی فلئوئورسنت هگزاآزا تری‌فتیلن‌ها، که مانند یک آنتن تولید نور عمل می‌کنند و در شکل ۱-۶۴ نشان داده شده‌اند [۷۳].



شکل ۱-۶۴ ساختار مولکولی محصول نوری پذیرنده و دهنده [۷۳]

در این پروژه شناسایی کمپلکس‌های فلزی واسطه از یون‌های دوظرفیتی عناصر Co، Fe، Mn، Ni، Cu، Zn و Cd با لیگاندهای درشت حلقه باز شیف مشتق شده از تراکم ترکیب دی کربونیلی ۴،۴-دی‌برموبنزیل با ترکیبات دی‌آمین از دی‌اتیلن تری‌آمین، ۲،۲-دی‌متیل پروپیلن دی‌آمین، به دلیل تنوع ساختاری و نیز کاربردهای متنوع‌شان، گزارش و بررسی می‌شوند.

برای تهیه لیگاندها از روش تراکم مستقیم گروه کربونیل با دی‌آمین و برای تهیه کمپلکس‌های فلزی باز شیف از روش سنتز تراکم هم‌زمانی، در حلال اتانول استفاده شده است.

فصل دوم

بخش تجربی

۲-۱ مقدمه

در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی در خصوص تهیه لیگاندها و کمپلکس‌های درشت حلقه بازهای شیف با گزینش‌پذیری و حساسیت بالا نسبت به یون‌های فلزی انجام گرفته است. این مطالعات اهمیت قابل توجه بازهای شیف را در بسیاری از فعالیت‌های بیولوژیکی مانند خواص ضد میکروبی، ضد قارچی، ضد ویروسی و ... به خوبی نشان داده‌اند. در این میان کارهای انجام شده با مواد اولیه دی‌کتون بر پایه بنزن با دی‌آمین‌های گوناگون جالب توجه است.

با توجه به مطالعات وسیع انجام شده و خواص متنوع بازهای شیف و کمپلکس‌های حاصل از آن‌ها، در این پروژه به سنتز بازهای شیف حاصل از واکنش تراکمی ۴ و ۴'-دی‌برومو بنزیل با دی‌اتیلن-تری‌آمین و دی‌متیل پروپیلن دی‌آمین و تهیه کمپلکس‌های مربوطه با یون‌های دو ظرفیتی از عناصر منگنز، آهن، کبالت، نیکل، مس، روی و کادمیم پرداخته شده است. در این پروژه ابتدا دو لیگاند باز شیف تهیه و سپس کمپلکس‌های مربوطه با استفاده از روش تراکم هم‌زمانی، سنتز گردیدند. لیگاندهای باز شیف و کمپلکس‌های آن‌ها با روش‌های تجزیه عنصری، طیف بینی‌های IR، NMR، UV-Vis و جرمی و نیز هدایت سنجی و تجزیه حرارتی شناسایی و مورد مطالعه قرار گرفتند.

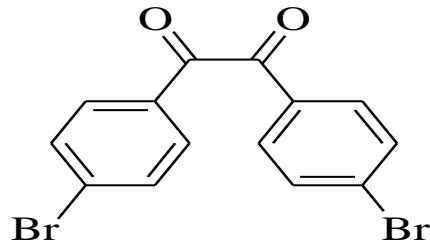
۲-۲ مواد اولیه

۲-۲-۱ حلال‌های مورد استفاده

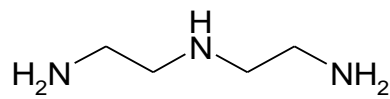
آب مقطر، اتانول، متانول، کلروفرم، استون، کربن تتراکلرید، تولوئن، دی‌متیل سولفوکسید، دی‌اتیل اتر، استونیتریل.

۲-۲-۲ دیگر مواد شیمیایی لازم

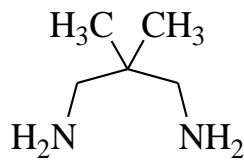
الف) ۴ و ۴-دی برومو بنزیل



پ) دی اتیلن تری آمین (dien)



ت) دی متیل پروپیلن دی آمین



ج) منگنز (II) استات، چهارآبه ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

چ) منگنز (II) کلرید، چهارآبه ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

ح) آهن (II) کلرید، چهارآبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

خ) کبالت (II) کلرید، شش آبه ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

د) نیکل (II) کلرید، شش آبه ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

ذ) مس (II) استات، یک آبه ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

ر) مس (II) کلرید، دوآبه ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

ز) روی (II) کلرید (ZnCl_2)

ژ) کادمیم (II) استات، دوآبه ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

۳-۲ دستگاه‌های مورد استفاده

دستگاه تعیین نقطه ذوب

از دستگاه Electrothermal 9100 با محدوده‌ی دمایی $0 - 400^{\circ}\text{C}$ استفاده شد.

دستگاه طیف سنج IR

از دستگاه shimadzu IR مدل ۴۷۰ جهت تهیه طیف‌های IR استفاده شد. طیف نمونه‌های جامد، به صورت قرص یکنواخت و شفاف از مخلوط کردن پتاسیم برمید (KBr) خالص و خشک با مقدار بسیار کمی از نمونه گرفته شد.

دستگاه طیف سنج UV-Vis

از دستگاه shimadzu مدل ۱۶۰ استفاده شد. به صورتی که کلیه تغییرات طیفی بوسیله‌ی طیف سنج UV-Vis دریافت و توسط کامپیوتر ثبت گردید.

دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته

طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ ابتدا توسط دستگاه Bruker Ac 80 دریافت شده است سپس طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ با استفاده از دستگاه Bruker 400 Uldrashield , Avance III در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره (DMSO-d_6) ثبت شد.

دستگاه هدایت سنجی

از دستگاه Jenway مدل 4020 Conductivity meter استفاده شد. این دستگاه هر بار با محلول پتاسیم کلرید 0.01 M کالیبره گردید. هدایت یون‌های احتمالی موجود در محلول، میان دو الکترود پلاتینی، اندازه گیری شد. محلول کمپلکس‌ها با غلظت 0.001 M در حلال‌های متانول و DMSO تهیه شد.

دستگاه جذب اتمی

Shimadzu, AA-670 Atomic Absorption/Flame Emission Spectrophotometer

با گازهای ورودی از ترکیب هوا و استیلن (Air+C₂H₂)

محلول‌های با غلظت‌های مختلف از ۵ ppm تا ۱۰۰۰ ppm تهیه گردید و جذب آن‌ها توسط دستگاه ثبت شد سپس با مقایسه طیف جذبی محلول شاهد درصد عنصر فلزی در نمونه محاسبه شد.

دستگاه ICP

دستگاه ICP مورد استفاده از شرکت ICP Integra XL و از نوع تک خازنی بود. ابتدا محلولی از

کمپلکس با غلظت ۱۰ ppm تهیه و سپس درصد عنصر فلزی در نمونه اندازه‌گیری شد.

دستگاه آنالیز عنصری

از دستگاه Perkin-Elmer مدل ۲۴۰۰ سری II استفاده گردید.

دستگاه طیف سنج جرم

از دستگاه طیف سنج جرمی با مشخصات زیر استفاده گردید:

Manufacturer Company: Agilent Technology (HP), MS Model: 5973 Network Mass Selective Detector, Ion source: Electron Impact (EI) 70eV, Ion source temperature: 230°C , Analyzer: Quadrupole, Analyzer temperature: 230°C

دستگاه آنالیز حرارتی (TG-DTA)

از دستگاه آنالیز حرارتی با مشخصات زیر استفاده شد:

BAHR-Thermoanalyse GmbH, Altendorfstrabe 12, D-32609 Hullhorst

دستگاه کوره الکتریکی

از دستگاه Raypa با مدل ELECTRIC FURNACE HM-9 استفاده گردید.

۴-۲ تهیه لیگاند هگزاآزا تتراکیس (۴-بروموفنیلن) تتراان سیکلواکتادکان (L^1)

و کمپلکس‌های آن

بیشتر کمپلکس‌های لیگاند L^1 به روش تراکم هم‌زمانی تهیه شده‌اند ولی برای تهیه برخی کمپلکس‌ها، هم از روش تراکم مستقیم و هم از روش تراکم هم‌زمانی استفاده شد [۱۳].

۱-۴-۲ تهیه لیگاند L^1

۰/۳۶۸ gr (1 mmol) از ۴،۴-دی‌برومو بنزیل به ۵۰ ml حلال اتانول داغ افزوده شد. به مخلوط زرد رنگ حاصل، حین گرم کردن و به هم‌زدن مقدار ۰/۱۱ ml (1 mmol) دی‌اتیلن تری‌آمین بصورت قطره قطره طی ۱۵ دقیقه اضافه گردید. سپس مخلوط حاصل طی ۴ ساعت رفلکس شد. پس از گذشت یک ساعت، محلول شفاف و قهوه‌ای رنگ بدست آمد. پس از سرد کردن به مدت ۱۵ ساعت در یخچال نگهداری شد که در پی آن رسوب‌های شیری رنگ تشکیل شد. رسوب شیری رنگ دو بار با دی‌اتیل اتر شسته و به مدت یک شبانه روز در دسیکاتور حاوی کلسیم کلرید خشک شد. جرم رسوب ۰/۳۰۸ gr با بازده ۷۱ درصد و دمای ذوب ۱۷۱ الی 174°C بود.

داده‌های طیفی لیگاند به شرح زیر می باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 3296, 2960, 2880, 1625, 1580, 1560, 1478, 1385, 1290, 1070, 1043, 1005, 965, 840, 830, 725, 705, 645, 544.

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 241.2(4560), 275(3700).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), δ , ppm: 7.37-7.83, 7.32-7.37, 3.8-4.1, 3.1-3.3, 2.4-2.9.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6), δ , ppm: 164.8, 144-120, 83.3, 50.3-51.5, 43.5-44.5.

۲-۴-۲ تهیه کمپلکس Mn-L^1

به محلول اتانولی داغ از ۰/۱۱ ml (1 mmol) دی‌اتیلن تری‌آمین در ۱۰ ml اتانول، محلول اتانولی داغ از ۰/۹۹ gr (0.5 mmol) منگنز (II) کلرید در ۱۵ ml اتانول، بصورت قطره قطره، حین

گرم کردن و به هم زدن اضافه شد که محلول قهوه‌ای روشن بدست آمد. این محلول طی نیم ساعت تحت رفلاکس قرار گرفت. سپس به آن مقدار 0.368 gr (1 mmol) $4'$ و $4''$ -دی‌برومو بنزیل افزوده، ۱۴ ساعت دیگر، رفلاکس ادامه یافت. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه‌اش (حدود 15 ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل صاف، با اتانول، استون و دی‌اتیل اتر شسته، در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب قهوه‌ای رنگ 0.21 gr شد که در دمای 179°C تخریب شد.

لیگاند Mn-L^1 با استفاده از نمک منگنز (II) استات نیز تهیه گردید. ابتدا به محلول اتانولی داغ از 0.22 ml (2 mmol) دی‌اتیلن تری‌آمین در 10 ml اتانول، محلول اتانولی داغ از 0.245 gr (1 mmol) منگنز (II) استات در 15 ml اتانول بصورت قطره قطره، حین گرم کردن و به هم زدن اضافه شد، محلول قهوه‌ای روشن بدست آمد. این محلول ۴۵ دقیقه تحت رفلاکس قرار گرفت، سپس به آن مقدار 0.736 gr (2 mmol) $4'$ و $4''$ -دی‌برومو بنزیل افزوده، ۸ ساعت دیگر رفلاکس ادامه یافت. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه‌اش (حدود 10 ml)، توسط حرارت ملایم و سپس سرد کردن مخلوط طی یک شب در دسیکاتور و سپس یک شبانه روز در یخچال، رسوب حاصل صاف و با اتانول، استون و دی‌اتیل اتر شستشو و در دسیکاتور خشک گردید. جرم رسوب قهوه‌ای رنگ 0.71 gr شد که در دمای 179°C تخریب گردید.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می‌باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 3294, 2960, 2880, 1620, 1578, 1560, 1478, 1385, 1275, 1071, 1042, 1005, 967, 840, 830, 723, 705, 643, 620, 420.

UV-Vis (CH_3OH), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 290(1750), 370(350).

۲-۴-۳ تهیه کمپلکس Fe-L^1

به محلول اتانولی داغ از 0.11 ml (1 mmol) دی‌اتیلن تری‌آمین در 10 ml اتانول، محلول اتانولی داغ از 0.099 gr (0.5 mmol) آهن (II) کلرید در 15 ml اتانول، بصورت قطره قطره، حین گرم کردن و به هم زدن اضافه شد که محلول قرمز رنگ بدست آمد. این محلول طی ۴۰ دقیقه تحت

رفلاکس قرار گرفت سپس به آن مقدار ۰/۳۶۸ gr (۱ mmol) ۴،۴-دی برومو بنزیل افزوده، ۸ ساعت دیگر، رفلاکس ادامه یافت. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه اش (حدود ۱۵ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل صاف، با اتانول، استون و دی اتیل اتر شسته، در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب قهوه‌ای رنگ ۰/۱۳ gr و دمای ذوب آن ۱۶۴°C بود.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می‌باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 3290, 2960, 2880, 1622, 1575, 1478, 1383, 1272, 1065, 1042, 1005, 965, 920, 825, 722, 640, 620, 540.

UV-Vis (CHCl_3), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 245(1650), 277(11490), 364(186).

۴-۴-۲ تهیه کمپلکس Co-L¹

به محلول اتانولی داغ از ۰/۱۱ ml (۱ mmol) دی اتیلن تری آمین در ۱۰ ml اتانول، محلول اتانولی داغ از ۰/۱۱۹ gr (۰/۵ mmol) کبالت (II) کلرید در ۱۵ ml اتانول، بصورت قطره قطره، حین گرم کردن و به هم زدن اضافه شد که محلول قهوه‌ای رنگ بدست آمد. این محلول طی نیم ساعت تحت رفلاکس قرار گرفت سپس به آن مقدار ۰/۳۶۸ gr (۱ mmol) ۴،۴-دی برومو بنزیل افزوده، ۸ ساعت دیگر، رفلاکس ادامه یافت. با کاهش دادن حجم محلول به نصف مقدار اولیه اش (حدود ۱۵ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل صاف، با اتانول، استون و دی اتیل اتر شسته، در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب زرد رنگ مایل به قهوه‌ای ۰/۱۸۶ gr و دمای ذوب آن ۱۶۵°C بود.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می‌باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 3190, 3090, 2880, 1662, 1578, 1556, 1468, 1390, 1300, 1200, 1165, 1062, 1000, 878, 830, 755, 745, 725, 675, 505, 460.

UV-Vis (CHCl_3), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 250(3322), 282(45640), 386(265).

۲-۴-۵ تهیه کمپلکس Ni-L¹

الف) روش تراکم همزمانی

به محلول اتانولی داغ از ۰/۱۱ ml (۱ mmol) دی‌اتیلن تری‌آمین در ۱۰ ml اتانول، محلول اتانولی داغ از ۰/۱۲ gr (۰/۵ mmol) نیکل (II) کلرید در ۱۵ ml اتانول، بصورت قطره قطره، حین گرم کردن و به هم‌زدن اضافه گردید که محلول قرمز رنگ روشنی بدست آمد. این محلول طی نیم ساعت تحت رفلاکس قرار گرفت سپس به آن مقدار ۰/۳۶۸ gr (۱ mmol) ۴-دی‌برومو بنزین افزوده، ۵ ساعت دیگر، رفلاکس ادامه یافت. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه‌اش (حدود ۱۵ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل را صاف، با اتانول، استون و دی‌اتیل اتر شستشو داده، در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب قرمز رنگ ۰/۱۷۲ gr و دمای ذوب آن ۱۲۶°C شد.

ب) روش ترکیب مستقیم لیگاند تهیه شده با نمک فلزی

به محلول اتانولی داغ از ۰/۱۷۴ gr (۰/۲ mmol) از L¹ در ۱۵ ml اتانول، محلول اتانولی داغ از ۰/۰۴۷ gr (۰/۲ mmol) نیکل (II) کلرید در ۱۵ ml اتانول اضافه گردید که محلول سبز رنگ بدست آمد. محلول ۵ ساعت تحت رفلاکس قرار داده شد که رنگ محلول به تدریج قرمز رنگ شد. مخلوط بدست آمده سرد شده، صاف گردید سپس با ۱۰ ml اتانول تبلور مجدد و حلال آن تبخیر و رسوب در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب قرمز رنگ ۰/۱۵۶ gr و دمای ذوب آن ۱۲۸°C شد.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می‌باشد:

IR (KBr, cm⁻¹): 3250, 2960, 2920, 1650, 1580, 1470, 1390, 1200, 1165, 1065, 1005, 875, 825, 750, 720, 670, 620, 500, 460.

UV-Vis (CH₃OH), λ_{max}, nm (ε, L.mol⁻¹.cm⁻¹): 267(20170), 387(953.5), 540(124).

۲-۴-۶ تهیه کمپلکس Cu-L¹

به محلول اتانولی داغ از ۱۱ ml (۱ mmol) دی‌اتیلن تری‌آمین در ۱۰ ml اتانول، محلول اتانولی داغ از ۱ gr (۰/۵ mmol) مس (II) استات در ۱۵ ml اتانول، بصورت قطره قطره، حین گرم کردن و به هم‌زدن اضافه شد که محلول قهوه‌ای رنگ روشن بدست آمد. این محلول طی یک ساعت تحت رفلکس قرار گرفت سپس به آن مقدار ۳۶۸ gr (۱ mmol) ۴،۴-دی‌برومو بنزین افزوده، ۷ ساعت و نیم دیگر، رفلکس ادامه یافت. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه‌اش (حدود ۱۵ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل صاف، با اتانول، استون و دی‌اتیل اتر شسته، در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب سبز رنگ ۰/۱۹۵ gr و دمای ذوب آن ۱۳۸°C بود.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می‌باشد:

IR (KBr, cm⁻¹): 3292, 2940, 2880, 1650, 1622, 1580, 1478, 1460, 1385, 1275, 1245, 1165, 1065, 1040, 1005, 965, 920, 825, 722, 705, 645, 625, 545, 445, 420.

UV-Vis (CHCl₃), λ_{max}, nm (ε, L.mol⁻¹.cm⁻¹): 279(9650), 357(238).

۲-۴-۷ تهیه کمپلکس Zn-L¹

به محلول اتانولی داغ از ۲۲ ml (۲ mmol) دی‌اتیلن تری‌آمین در ۱۲ ml اتانول، محلول اتانولی داغ از ۱۴ gr (۱ mmol) روی (II) کلرید در ۱۵ ml اتانول، بصورت قطره قطره، حین گرم کردن و به هم‌زدن اضافه گردید که محلول بی رنگ بدست آمد. این محلول طی ۴۵ دقیقه تحت رفلکس قرار گرفت سپس به آن مقدار ۷۳۶ gr (۲ mmol) ۴،۴-دی‌برومو بنزین افزوده، ۸ ساعت و نیم دیگر، رفلکس ادامه یافت. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه‌اش (حدود ۱۵ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل صاف، سپس با ۱۰ ml اتانول تبلور مجدد گردید. پس از تبخیر حلال و سرد کردن با دی‌اتیل اتر شستشو داده، در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب قرمز رنگ ۰/۲۹ gr و دمای ذوب آن ۱۳۶°C شد.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می‌باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 3296, 2960, 2880, 1622, 1580, 1560, 1478, 1460, 1445, 1385, 1280, 1245, 1145, 1070, 1032, 1005, 920, 885, 840, 825, 725, 710, 645, 545, 510, 440.

UV-Vis (CH_3OH), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 235(11000), 250(11105).

۸-۴-۲ تهیه کمپلکس Cd-L^1

به محلول اتانولی داغ از ۱۱ ml (۱ mmol) دی‌اتیلن تری‌آمین در ۱۵ ml اتانول، محلول اتانولی داغ از ۱۳۳ gr (۰/۵ mmol) کادمیم (II) استات در ۱۵ ml اتانول، بصورت قطره قطره، حین گرم کردن و به هم‌زدن اضافه گردید که محلول قرمز رنگ روشنی بدست آمد. این محلول طی یک ساعت تحت رفلکس قرار گرفت سپس به آن مقدار ۳۶۸ gr (۱ mmol) ۴،۴-دی‌برومو بنزیل افزوده، ۵ ساعت دیگر، رفلکس ادامه یافت. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه‌اش (حدود ۱۵ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل صاف، با اتانول، استون و دی‌اتیل اتر شستشو داده، در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب قرمز رنگ ۱۵ gr و دمای ذوب آن 142°C شد.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می‌باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 3290, 2920, 2880, 1622, 1580, 1560, 1478, 1460, 1385, 1280, 1250, 1165, 1070, 1040, 1005, 965, 925, 840, 828, 800, 725, 705, 645, 625, 545, 445, 425.

UV-Vis (CHCl_3), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 283(2406).

۵-۲ تهیه لیگاند تتراآزا تتراکایس (۴-بروموفنیلین) تتراان سیکلوتتراادکان (L^2)

و کمپلکس‌های آن

تمامی کمپلکس‌های لیگاند L^2 به روش تمپلیت تهیه شده‌اند.

۱-۵-۲ تهیه لیگاند L^2

۴'۴-دی‌برومو بنزیل به محلولی از ۰/۵ ml (۰/۵ mmol) از ۲'۲-دی-متیل پروپیلن دی‌آمین در ۱۰ ml اتانول داغ، طی چند نوبت در زمان ۱۵ دقیقه حین به هم‌زدن و گرما، افزوده شد. سپس برای ۶ ساعت رفلاکس شد، که پس از یک ساعت محلول زرد رنگی بدست آمد، پس از سرد شدن، محلول به مدت یک شب در دسیکاتور قرار داده شد. برای تشکیل رسوب نمونه به مدت ۵ شبانه روز در یخچال نگهداری گردید. رسوب توسط ۵ ml اتانول تبلور مجدد و یک شب در دسیکاتور قرار گرفت. رسوب شیری مایل به زرد، صاف، جداسازی و توسط دی‌اتیل اتر شستشو و خشک گردید. جرم رسوب ۰/۲۵ gr و دمای ذوب 318°C شد.

داده‌های طیفی لیگاند به شرح زیر می باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 2960, 2890, 2630, 1625, 1575, 1480, 1425, 1371, 1312, 1275, 1230, 1200, 1140, 1065, 1005, 910, 810, 720, 700, 620, 540.

UV-Vis (CH_3OH), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 236.5(23710), 251(22050), 264.5(20130), 271(18090).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6), δ , ppm: 7.2-7.7, 2.3-3, 1.03, 0.7-0.9.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6), δ , ppm: 165.1, 143.8, 135.3, 129-133.2(12C), 124.9, 120-121.3(2C), 77.5-78.5(2C), 61.4, 52.9, 47.4, 29.1, 23.5-26.5(5C), 19.6.

۲-۵-۲ تهیه کمپلکس Mn-L^2

به محلول اتانولی داغ از ۰/۵ ml (۰/۵ mmol) از ۲'۲-دی‌متیل پروپیلن دی‌آمین در ۱۰ ml اتانول، محلول اتانولی داغ از ۰/۵ gr (۰/۲۵ mmol) منگنز (II) کلرید در ۱۰ ml اتانول، بصورت قطره

قطره، حین به هم‌زدن و گرما، اضافه گردید، محلول قهوه‌ای رنگ بدست آمد. سپس به این محلول مقدار ۰/۱۸۴ gr (۰/۵ mmol) ۴'-۴-دی‌برومو بنزیل افزوده، طی ۴ ساعت رفلاکس گردید که پس از آن محلول کم رنگ شد. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه‌اش (حدود ۱۰ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل صاف، با اتانول و دی‌اتیل اتر شستشو داده، در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب قهوه‌ای رنگ ۰/۰۶ gr شد.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می‌باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 2960, 1660, 1615, 1575, 1465, 1375, 1310, 1200, 1165, 1062, 1000, 878, 825, 755, 745, 720, 620, 520.

UV-Vis (CH_3OH), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 397(2035).

۲-۵-۳ تهیه کمپلکس Fe-L^2

به محلول اتانولی داغ از ۰/۰۵ ml (۰/۵ mmol) ۲,۲-دی‌متیل پروپیلن دی‌آمین در ۱۰ ml اتانول، محلول اتانولی داغ از ۰/۰۵ gr (۰/۲۵ mmol) آهن (II) کلرید در ۱۰ ml اتانول، بصورت قطره قطره، حین به هم‌زدن و گرما، اضافه گردید، محلول قهوه‌ای رنگ بدست آمد. سپس به این محلول مقدار ۰/۱۸۴ gr (۰/۵ mmol) ۴'-۴-دی‌برومو بنزیل افزوده، طی ۵ ساعت رفلاکس گردید که پس از آن محلول قرمز رنگ شد. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه‌اش (حدود ۱۰ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل صاف، با اتانول و دی‌اتیل اتر شستشو داده، در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب قرمز رنگ ۰/۱۱ gr شد.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می‌باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 3070, 1662, 1618, 1580, 1560, 1470, 1390, 1300, 1200, 1165, 1065, 1000, 875, 830, 755, 745, 725, 675, 615, 505, 460.

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 279(96500), 384(320).

۲-۵-۴ تهیه کمپلکس Co-L²

به محلول اتانولی داغ از ۰/۰۵ ml (۰/۵ mmol) ۲,۲-دی‌متیل پروپیلن دی‌آمین در ۱۰ ml اتانول، محلول اتانولی داغ از ۰/۰۶ gr (۰/۲۵ mmol) کبالت (II) کلرید در ۱۰ ml اتانول، بصورت قطره قطره، حین به هم‌زدن و گرما، اضافه گردید، محلول قهوه‌ای رنگ بدست آمد. سپس به این محلول مقدار ۰/۱۸۴ gr (۰/۵ mmol) ۴,۴-دی‌برومو بنزیل افزوده، طی ۶ ساعت و نیم رفلاکس گردید که پس از آن محلول روشن‌تر شد. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه‌اش (حدود ۱۰ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل صاف، با اتانول و دی‌اتیل اتر شستشو داده، در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب قهوه‌ای رنگ ۰/۰۷ gr شد.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می‌باشد:

IR (KBr, cm⁻¹): 3075, 1662, 1620, 1580, 1565, 1465, 1392, 1300, 1205, 1165, 1065, 1000, 875, 830, 755, 745, 725, 675, 615, 505, 462.

UV-Vis (DMSO), λ_{max}, nm (ε, L.mol⁻¹.cm⁻¹): 277(22910), 380(111).

۲-۵-۵ تهیه کمپلکس Ni-L²

به محلول اتانولی داغ از ۰/۰۵ ml (۰/۵ mmol) ۲,۲-دی‌متیل پروپیلن دی‌آمین در ۱۰ ml اتانول، مقدار ۰/۱۸۴ gr (۰/۵ mmol) ۴,۴-دی‌برومو بنزیل افزوده، پس از یک ساعت رفلاکس، محلول زرد رنگ بدست آمد. محلول اتانولی داغ از ۰/۰۶ gr (۰/۲۵ mmol) کبالت (II) کلرید در ۱۰ ml اتانول، بصورت قطره قطره، حین به هم‌زدن و گرما، به محلول اضافه گردید که رنگ آن سبز تیره (لجنی) شد. سپس این محلول، طی ۶ ساعت دیگر رفلاکس گردید. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه‌اش (حدود ۱۰ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل صاف، با اتانول و دی‌اتیل اتر شستشو داده، در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب سبز روشن (پسته‌ای) ۰/۰۹ gr شد.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می‌باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 2960, 2900, 1664, 1618, 1580, 1565, 1465, 1392, 1300, 1205, 1168, 1065, 1005, 878, 830, 755, 745, 725, 680, 620, 505, 462.

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 277(101000), 383(310).

۲-۵-۶ تهیه کمپلکس Cu-L^2

به محلول اتانولی داغ از ۰/۰۵ ml (۰/۵ mmol) ۲و۲-دی‌متیل پروپیلن دی‌آمین در ۱۰ ml اتانول، محلول اتانولی داغ از ۰/۰۴۳ gr (۰/۲۵ mmol) مس (II) کلرید در ۱۰ ml اتانول، بصورت قطره قطره، حین هم‌زدن و گرما، اضافه گردید، محلول آبی پر رنگی بدست آمد. سپس به این محلول مقدار ۰/۱۸۴ gr (۰/۵ mmol) ۴'۴-دی‌برومو بنزین افزوده، طی ۶ ساعت رفلکس گردید که پس از آن محلول قهوه‌ای رنگ شد. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه‌اش (حدود ۱۰ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل صاف، با اتانول و دی‌اتیل اتر شستشو داده، در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب قهوه‌ای رنگ ۰/۰۷ gr شد.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می‌باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 3070, 1665, 1620, 1580, 1560, 1470, 1392, 1302, 1205, 1168, 1065, 1000, 875, 830, 755, 745, 725, 678, 620, 505, 462.

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 278(97850), 381(311).

۲-۵-۷ تهیه کمپلکس Zn-L^2

به محلول اتانولی داغ از ۰/۰۵ ml (۰/۵ mmol) ۲و۲-دی‌متیل پروپیلن دی‌آمین در ۱۰ ml اتانول، محلول اتانولی داغ از ۰/۰۳۴ gr (۰/۲۵ mmol) روی (II) کلرید در ۱۰ ml اتانول، بصورت قطره قطره، حین به هم‌زدن و گرما، اضافه گردید، محلول قهوه‌ای رنگ بدست آمد. سپس به این محلول مقدار ۰/۱۸۴ gr (۰/۵ mmol) ۴'۴-دی‌برومو بنزین افزوده، طی ۶ ساعت رفلکس گردید که پس از آن محلول کم رنگ شد. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه‌اش (حدود ۱۰ ml) توسط

حرارت ملایم، سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل صاف، با اتانول و دی‌اتیل اتر شستشو داده، در دسیکاتور خشک شد. جرم رسوب قهوه‌ای رنگ ۰/۰۷ gr شد.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می‌باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 3070, 1664, 1618, 1580, 1564, 1472, 1392, 1305, 1205, 1168, 1065, 1000, 878, 830, 755, 745, 725, 675, 618, 505, 462.

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$): 277(109150), 383(290).

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳-۱ مقدمه

با توجه به مطالب گفته شده در بخش‌های قبلی، بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها بطور گسترده‌ای در فرآیندهای مولکولی، بیوشیمی، علم مواد، کاتالیزورها، استخراج فلزات از آب، محافظت از خوردگی فلزات، رنگ‌دانه‌ها، رنگ‌ها و ... به کار می‌روند [۷۴].

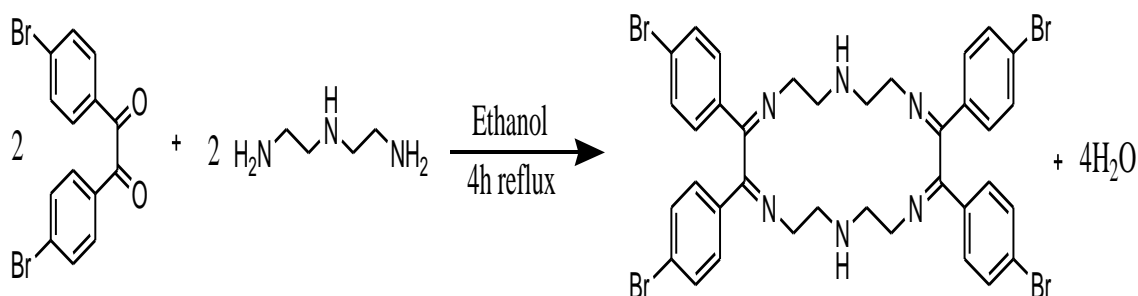
هم‌چنین گفته شد که لیگاندهای باز شیف از واکنش تراکم آلدئیدها یا کتون‌ها با آمین‌های نوع اول بدست می‌آیند و فرآیندهای هم‌زمان تراکم چندتایی در یک مرحله منجر به تولید ترکیب‌های گوناگون می‌گردند. کمپلکس‌های باز شیف از واکنش تراکم مستقیم لیگاند با نمک‌های فلزی بدست می‌آیند. از طرفی کمپلکس‌های باز شیف را می‌توان به روش تراکم هم‌زمانی از تراکم آلدئیدها یا کتون‌ها با آمین‌ها در حضور نمک‌های فلزی تهیه کرد و نیز این کمپلکس‌ها می‌توانند دستخوش واکنش‌های جابجایی فلزی، هنگام استفاده از نمک‌های فلزی مختلف شوند که تشکیل کمپلکس‌های آن‌ها به روش‌های دیگر امکان‌پذیر نیست. واکنش‌های تراکم هم‌زمانی و انتقال فلزی اغلب دارای بازده محصول بیشتر و با درجه خلوص رضایت‌بخش همراه هستند [۷۴].

در این پژوهش سنتز و شناسایی لیگاندهای باز شیف جدید هگزآزا تتراکس (۴-بروموفیلین) تتراان سیکلواکتادکان (L^1) و تتراآزا تتراکس (۴-بروموفیلین) تتراان سیکلوتتراادکان (L^2) و کمپلکس‌های فلزی آن‌ها با عناصر واسطه Mn، Fe، Co، Ni، Cu، Zn و Cd می‌باشد. پس از تهیه این ترکیبات، ویژگی‌های ساختاری و شناسایی آن‌ها توسط طیف الکترونی، طیف ارتعاشی مادون قرمز، طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ ، طیف جرم، انحلال‌پذیری آن‌ها در حلال‌های گوناگون، تعیین دمای ذوب، هدایت سنجی محلول آن‌ها، جذب اتمی، آنالیز عنصری، طیف جرم و آنالیز حرارتی و نیز در برخی موارد با استفاده از خواص کولیگاتیو مورد بررسی قرار گرفته شد.

۲-۳ بررسی و شناسایی لیگاند L^1

۱-۲-۳ واکنش تهیه لیگاند L^1

لیگاند L^1 از واکنش تراکمی ۴،۴'-دیبرومو بنزیل با دی‌اتیلن تری‌آمین با نسبت مولی ۱:۱ در حلال اتانول مطابق واکنش نشان داده شده در شکل ۱-۳ بدست می‌آید.



شکل ۱-۳ واکنش تهیه لیگاند L^1

۲-۲-۳ شواهد تشکیل لیگاند L^1

لیگاند L^1 بدست آمده با استفاده از تجزیه‌ی عنصری، طیف‌های IR، ^1H-NMR ، $^{13}C-NMR$ ، UV-Vis، طیف جرمی و آنالیز حرارتی و خواص کولیگاتیو، در این خصوص افزایش نقطه جوش، مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. خواص فیزیکی L^1 با خواص فیزیکی مواد اولیه‌ای که L^1 از آن تهیه شده، متفاوت است. دمای ذوب ۴،۴'-دیبرومو بنزیل در محدوده‌ی $224-226^\circ C$ است، در حالی که دمای ذوب L^1 در محدوده‌ی $169-172^\circ C$ است، ۴،۴'-دیبرومو بنزیل جامد زرد رنگ ولی L^1 جامد شیری رنگ است. ۴،۴'-دیبرومو بنزیل در کلروفرم نامحلول ولی L^1 در کلروفرم محلول است.

آنالیز عنصری لیگاند L¹

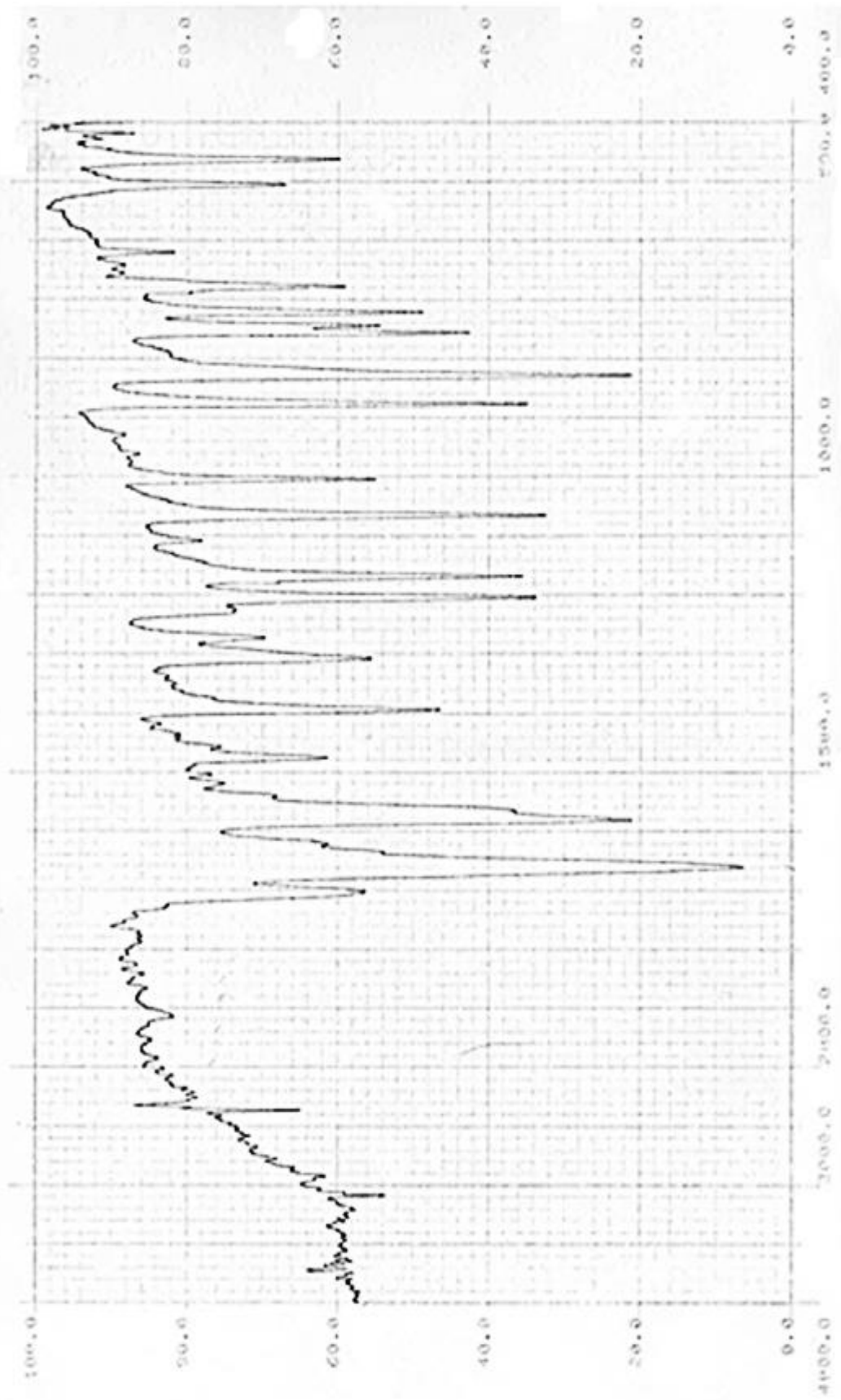
با توجه به نتایج حاصل از تجزیه‌ی عنصری لیگاند L¹ در جدول ۱-۳ نتیجه‌گیری می‌شود که مقادیر اندازه‌گیری شده بوسیله‌ی آزمایش آنالیز عنصری به مقادیر محاسبه شده نزدیک است بنابراین فرمول مولکولی لیگاند بصورت C₃₆H₃₄Br₄N₆ با میانگین جرم مولی $\frac{gr}{mol}$ ۸۷۰ پیشنهاد می‌گردد.

جدول ۱-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری لیگاند L¹

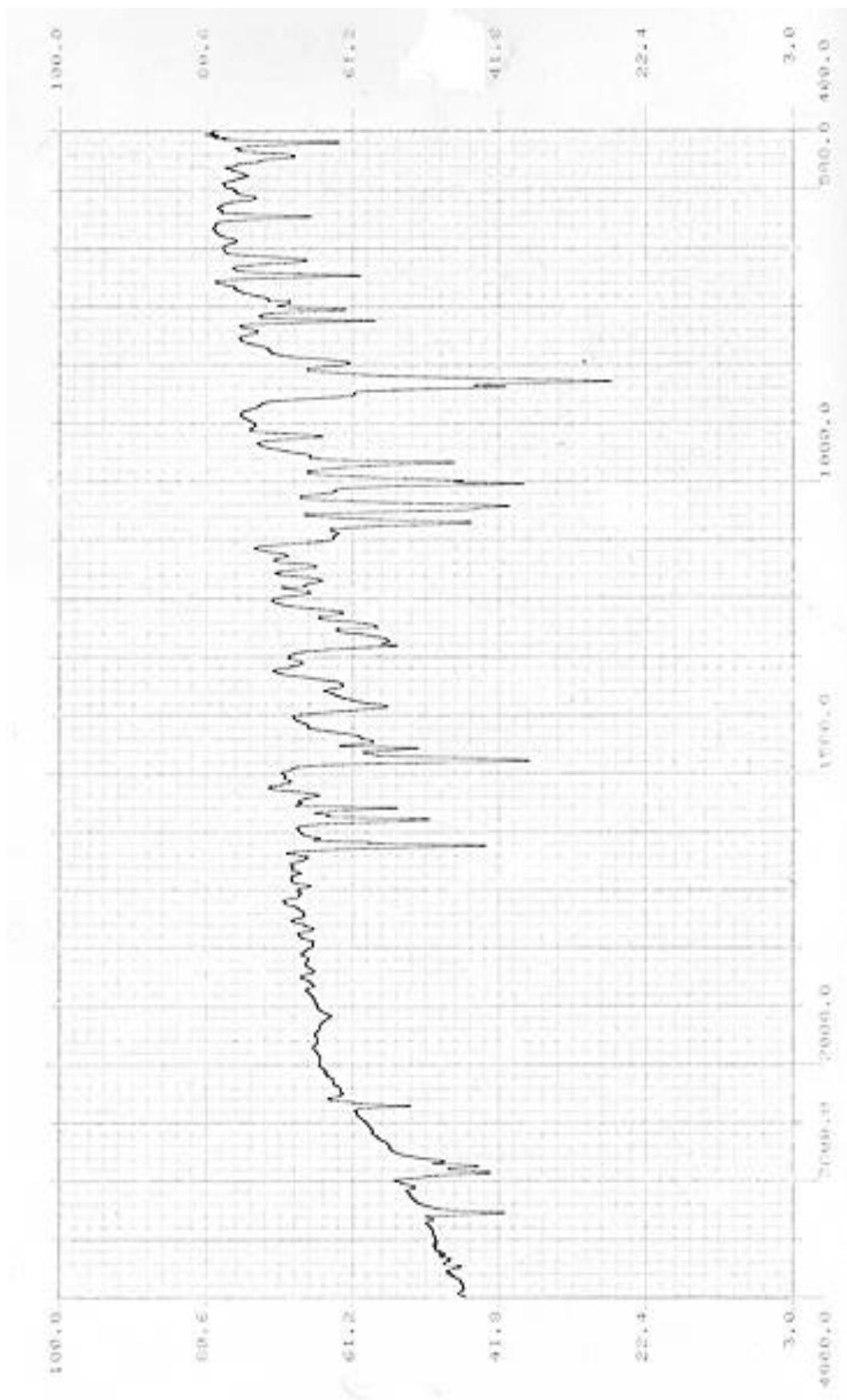
نوع اتم	C	H	N
درصد جرمی			
مقدار اندازه‌گیری شده	٪ ۴۹/۷۱	٪ ۳/۸۰	٪ ۹/۵۹
مقدار محاسبه شده	٪ ۴۹/۷۰	٪ ۳/۹۱	٪ ۹/۶۶

طیف IR لیگاند L¹

طیف‌های IR ماده‌ی اولیه ۴ و ۴'-دی‌برومو بنزیل و لیگاند L¹ به ترتیب در شکل ۲-۳ و شکل ۳-۳ نشان داده شده‌اند. از مقایسه طیف IR این دو ترکیب می‌توان نتیجه گرفت نوار جذبی ۳۲۹۶ cm⁻¹ در طیف لیگاند مربوط به فرکانس کششی N-H است که در ماده‌ی اولیه وجود ندارد و نوارهای جذبی در ۲۹۶۰ cm⁻¹ و ۲۸۸۰ cm⁻¹ مربوط به فرکانس‌های کششی گروه‌های -CH₂- می‌باشند [۱۵]. نوار جذبی ۱۷۰۵ cm⁻¹ مربوط به فرکانس کششی گروه کربونیل در ماده‌ی اولیه در طیف لیگاند مشاهده نشده است و در عوض نوار جذبی ۱۶۲۵ cm⁻¹ در آن ظاهر شده است که مربوط به فرکانس کششی پیوند C=N است [۷۵]. نوار جذبی در ۱۵۸۰ الی ۱۵۹۰ cm⁻¹ مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه C=C روی حلقه بنزن است. نوار جذبی ۷۵۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات خمشی حلقه آروماتیک می‌باشد [۱۵، ۴۳]. نوار جذبی ۷۲۰ cm⁻¹ در لیگاند مربوط به فرکانس کششی C-Br می‌باشد [۷۶، ۸۲]. حذف نوار ۱۷۰۵ cm⁻¹ گروه C=O و مشاهده‌ی نوارهای ۱۶۲۵ cm⁻¹ و ۳۲۹۶ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به گروه‌های C=N و NH، به خوبی تشکیل لیگاند L¹ را تأیید می‌کند.



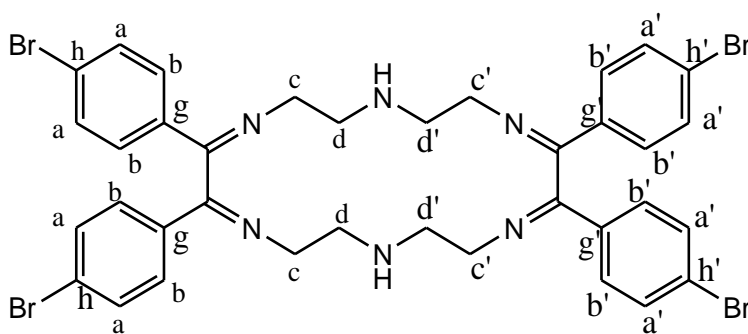
شکل ۲-۳ طیف IR ۴ و ۳-دی برومو بنزین



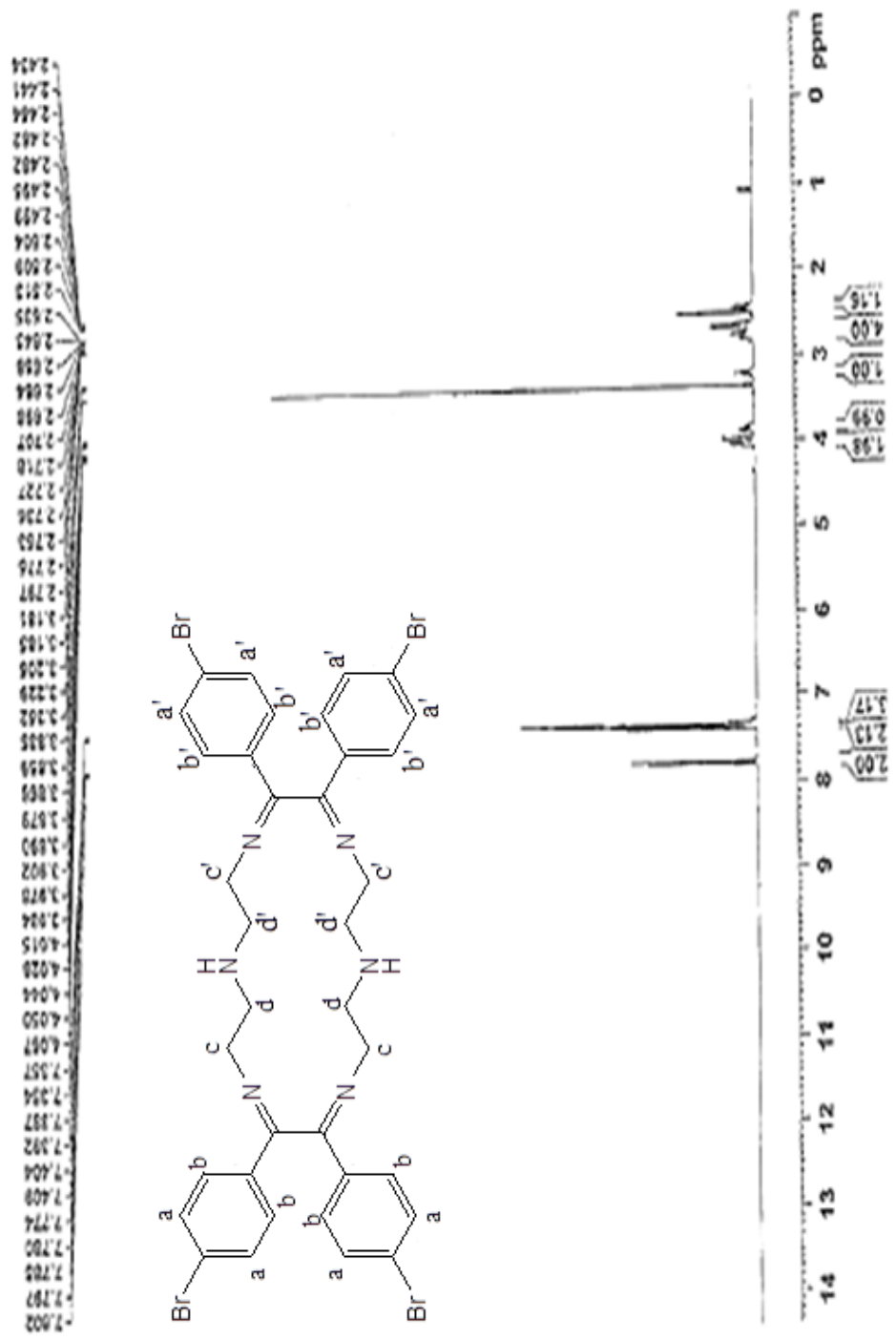
شکل ۳-۳ طیف IR لیگاند L¹

طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند L^1

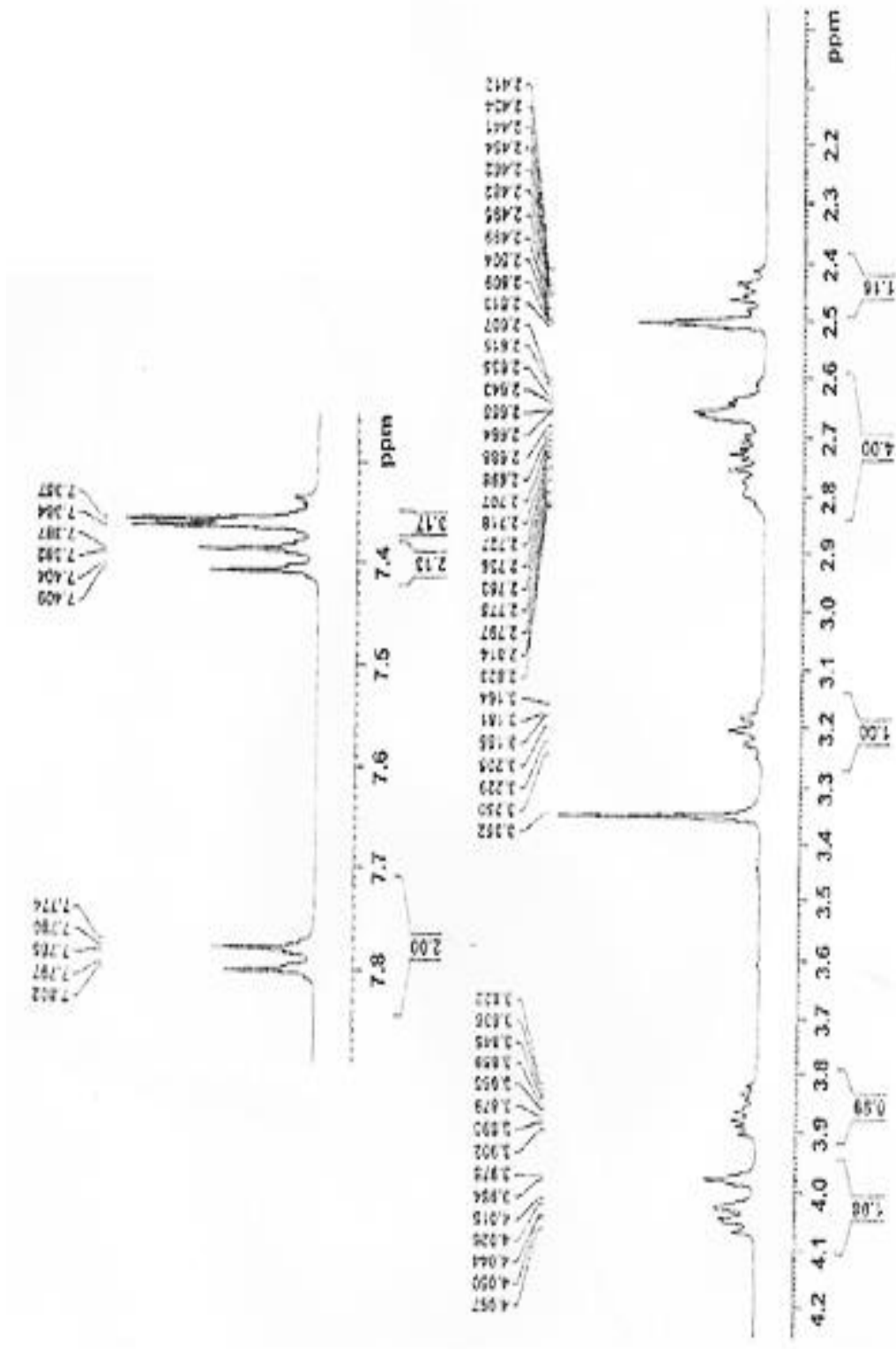
انواع پروتون‌ها و کربن‌های موجود در لیگاند L^1 در شکل ۳-۴ و طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند L^1 در شکل‌های ۳-۵ و ۳-۶ نشان داده شده است. نوارهای دو تایی در محدوده $7/37 - 7/83$ ppm به پروتون‌های حلقه بنزن (پروتون‌های a و b) نسبت داده می‌شوند. پیک‌های چندتایی در محدوده $4/1 - 3/8$ ppm را می‌توان به پروتون‌های از نوع c و در محدوده $2/9 - 2/4$ ppm مربوط به پروتون‌های از نوع d نسبت داد [۱۵، ۴۳، ۷۷]. سرانجام پیک در ناحیه $3/35$ ppm مربوط به پروتون آمینی N-H است [۷۸].



شکل ۳-۴ انواع پروتون‌ها و کربن‌ها در طیف‌های NMR لیگاند L^1



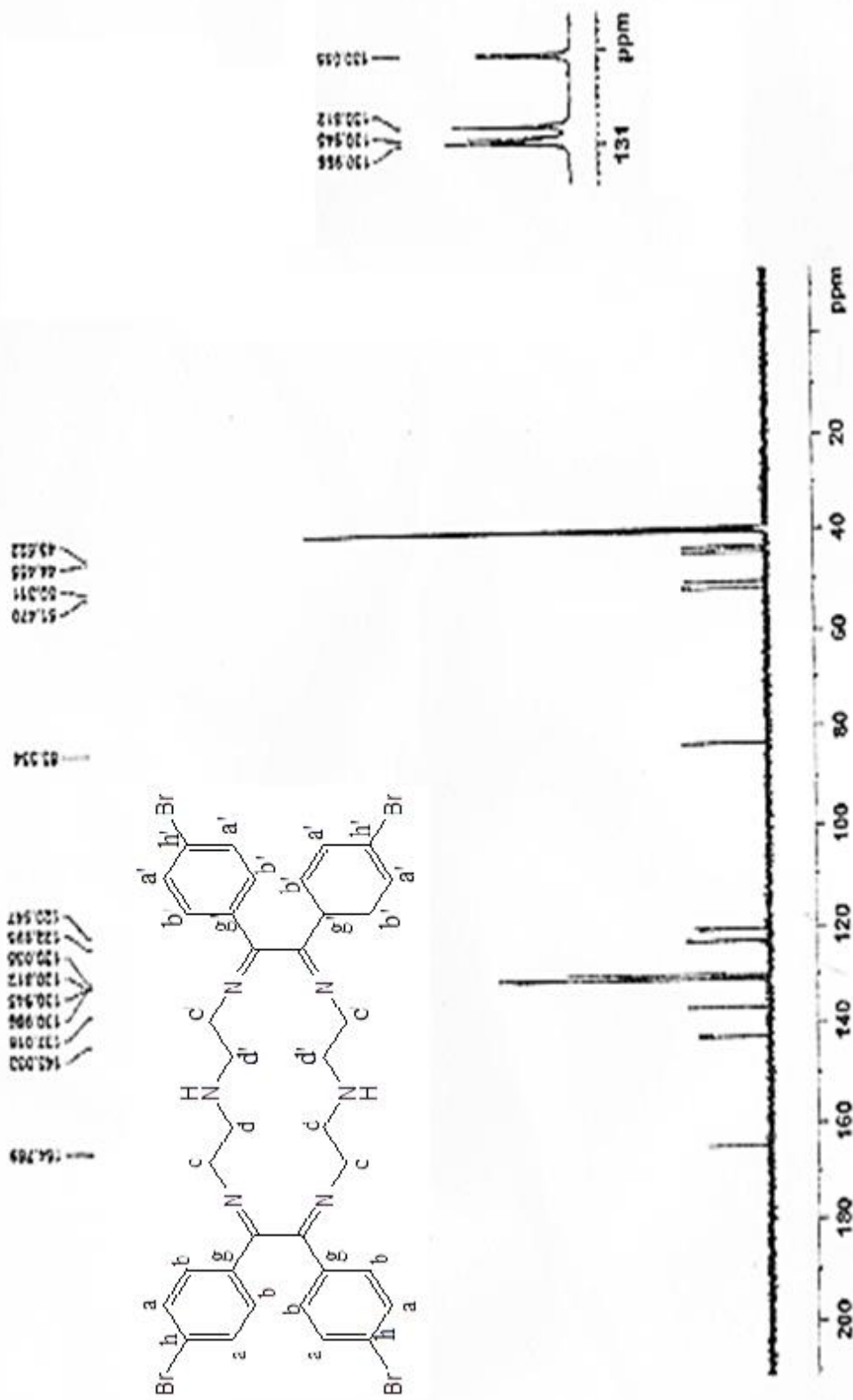
شکل ۳-۵ طیف ¹H-NMR لیگاند L¹



شکل ۶-۳ طیف $^1\text{H-NMR}$ گسترده لیگاند L^1

طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند L^1

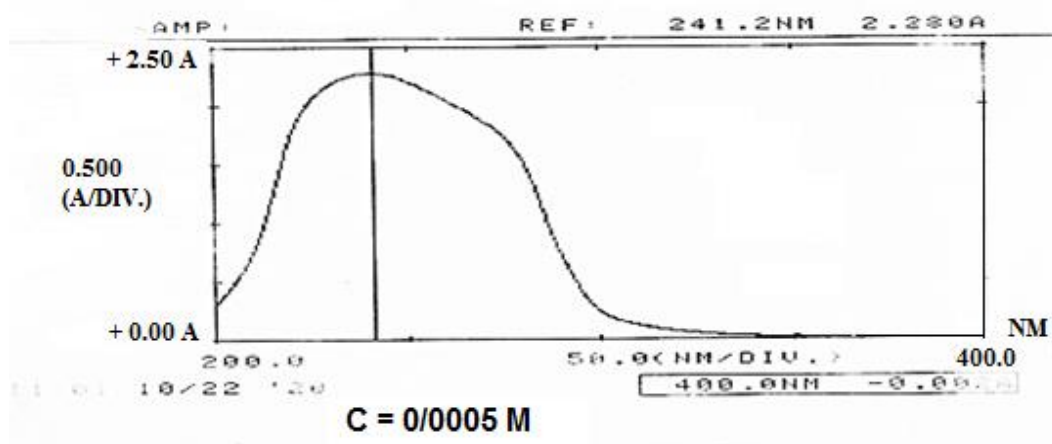
طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند L^1 در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. ۱۴ نوع کربن در طیف مشاهده می‌گردد که با ۱۴ نوع کربن موجود در لیگاند مطابقت دارد. پیک ۱۶۴/۷۷ ppm مربوط به کربن گروه C=N و پیک‌های در محدوده‌ی ۱۲۰ الی ۱۴۵ ppm وابسته به کربن‌های حلقه آروماتیکی، دو تا مربوط به C_h ، دو تا مربوط به C_a ، دو تا مربوط به C_b و دو تا مربوط به C_g هستند. پیک‌های در محدوده‌ی ۴۳-۵۲ ppm را می‌توان به کربن گروه‌های $-\text{CH}_2-$ ، دو تا مربوط به C_c و دو تا مربوط به C_d نسبت داد [۱۵، ۴۳، ۷۷].



شکل ۷-۳ طیف ^{13}C -NMR لیگاند L^1

طیف UV-Vis لیگاند L¹

طیف UV-Vis لیگاند L¹ با غلظت 0/0005 M در حلال DMSO ثبت گردید که طیف آن در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. نوارهای جذبی در ۲۴۱/۲ nm ($41459/4 \text{ cm}^{-1}$) و ۲۷۵ nm ($36364/6 \text{ cm}^{-1}$) به ترتیب با ضرایب جذب مولی $4560 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ و $3700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ با توجه به شدت بالای آنها وابسته به انتقالات درون لیگاندی است. نوار اول مربوط به جهش $\pi \rightarrow \pi^*$ سیستم حلقه غیر اشباعی و نوار دوم مربوط به جهش $n \rightarrow \pi^*$ گروه C=N موجود در لیگاند درشت حلقه است [۸۰، ۸۱]. از طرفی چون در ناحیه ۲۰۰-۴۰۰ nm جذب دارد ترکیب غیر اشباعی است و نیز چون $\epsilon < 10000$ پس گروه کربونیل ندارد [۴۳، ۱۵].

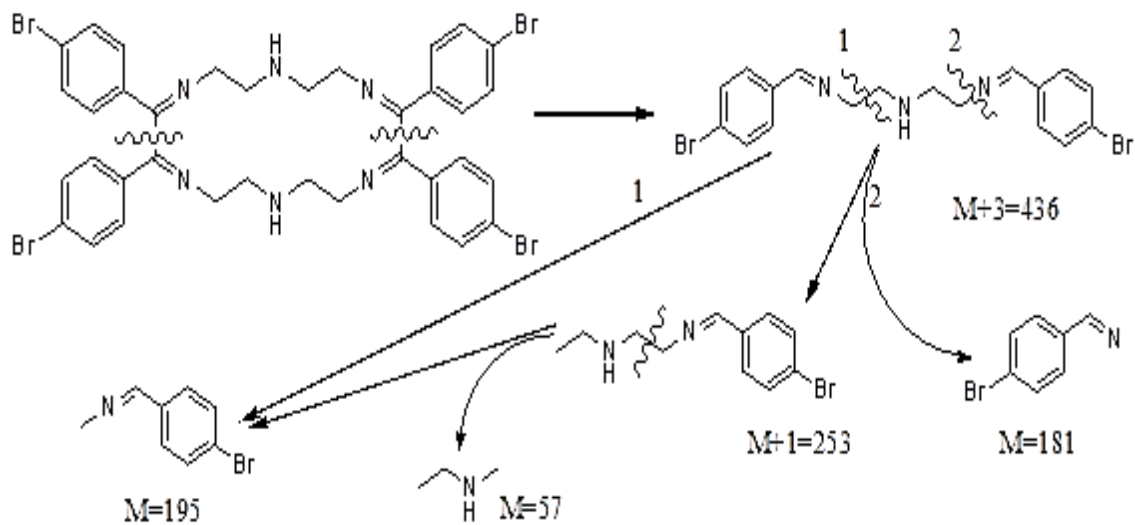


شکل ۳-۸ طیف UV لیگاند L¹ در حلال DMSO

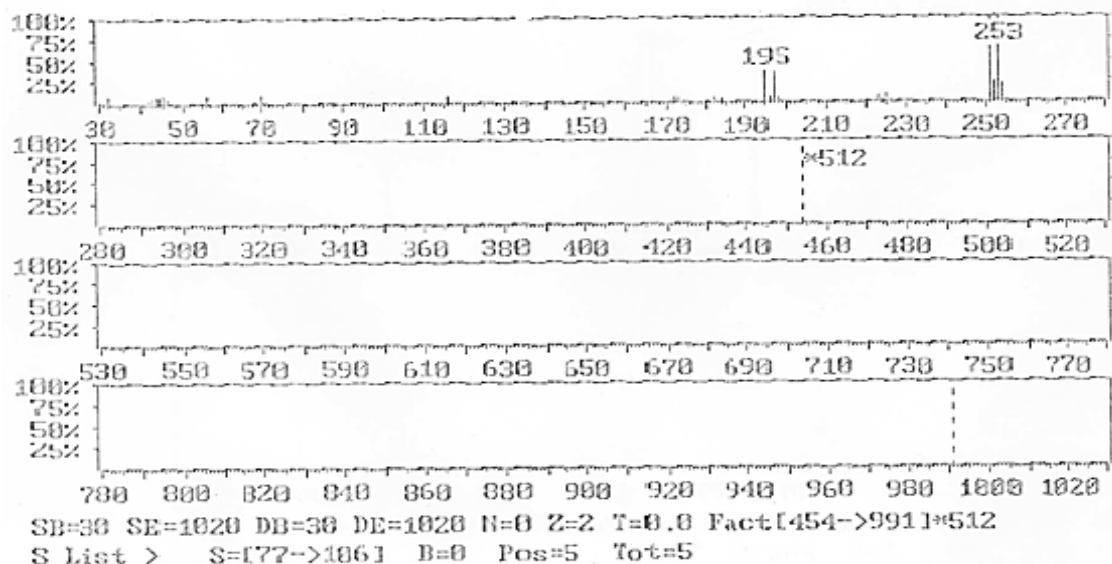
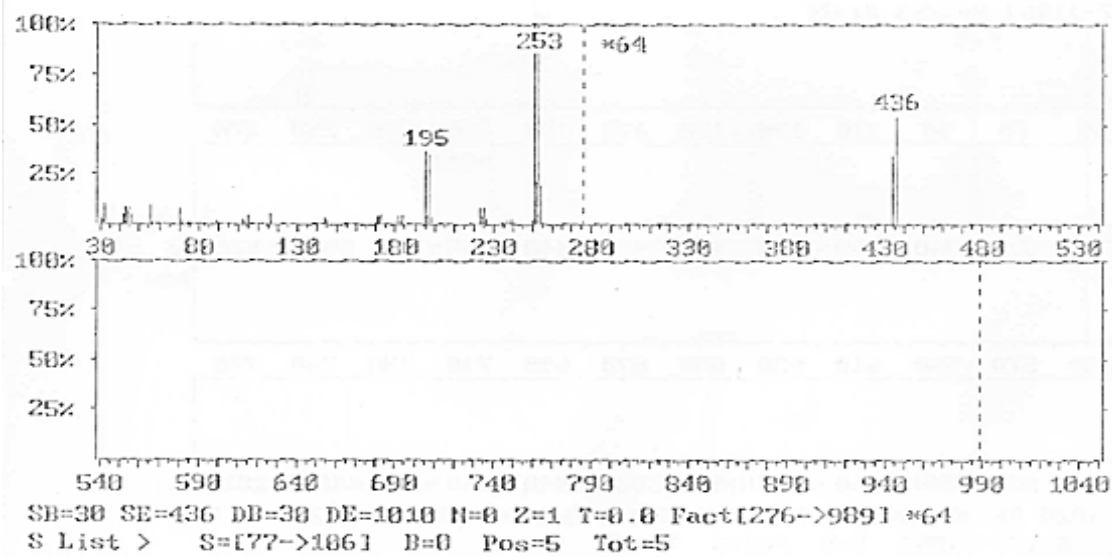
طیف جرمی لیگاند L¹

طیف جرمی لیگاند L¹ در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است. آخرین نوار در $\frac{m}{z}$ ۴۳۶ با در نظر گرفتن یک کربن ۱۳ یا یک نیتروژن ۱۵ با یک برم ۸۱، با نصف جرم مولی لیگاند مطابقت دارد. از طرفی با توجه به این که در طیف ترکیبات نیتروژن دار، قطعات شکسته شده با جرم زوج آن‌ها، قطعه‌های غالب می‌باشند، جرم یون مولکول حاصل زوج خواهد بود که در این مورد نیز طیف جرم تأیید می‌گردد [۷۷، ۷۹]. سایر نوارها مطابق الگوی شکافتگی نشان داده در شکل ۳-۹ مشاهده شده‌اند.

الگوی شکافتگی لیگاند بصورت زیر پیشنهاد می‌گردد:



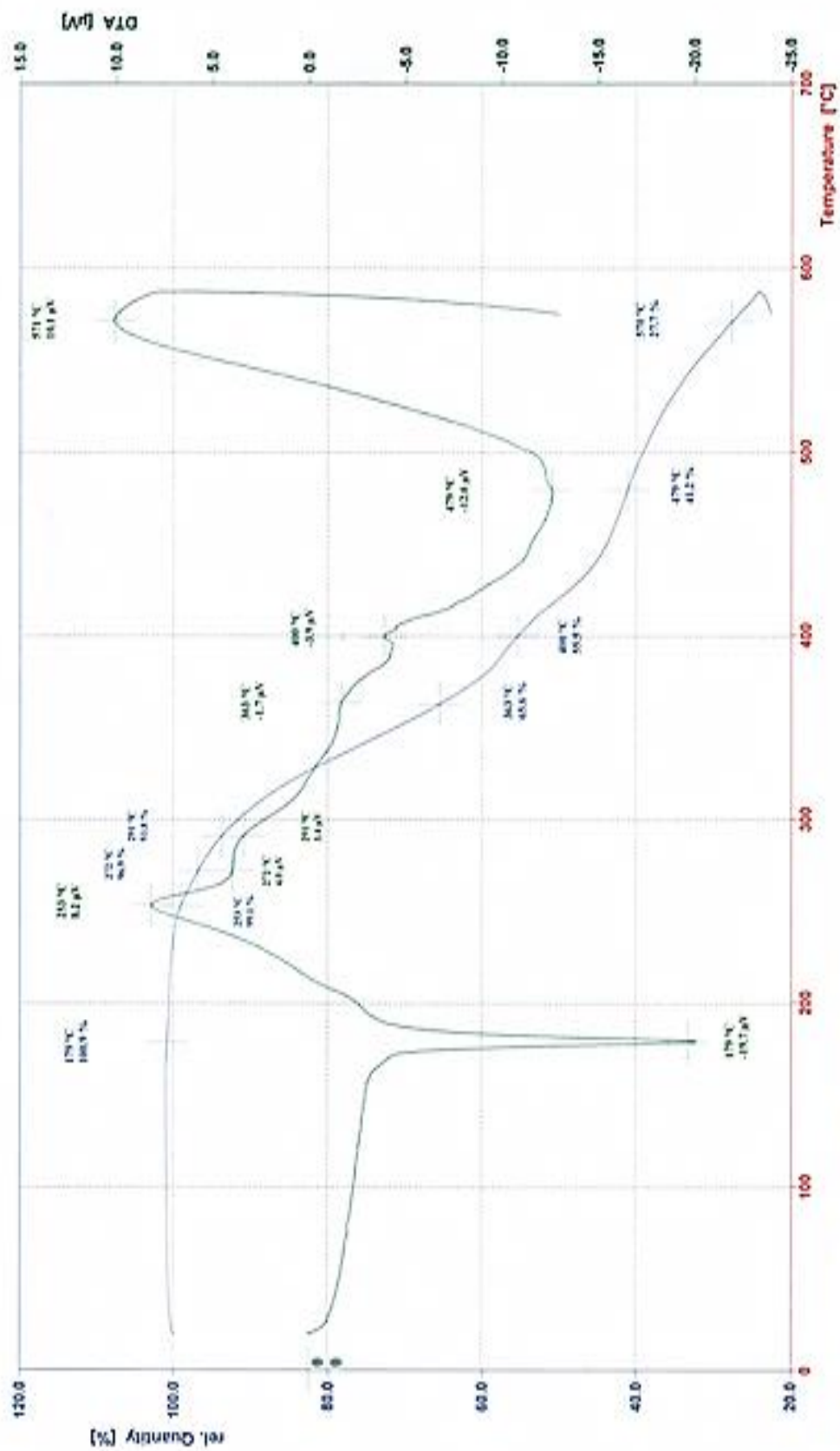
شکل ۳-۹ الگوی شکافتگی طیف جرم لیگاند L¹



شکل ۳-۱۰ طیف جرم لیگاند L^۱

نمودار TG-DTA لیگاند L^۱

نمودار TG-DTA در جو هوا از لیگاند L^۱ در شکل ۳-۱۱ نمایش داده شده است. با توجه به نمودار TG مشاهده می‌گردد که تا دمای ۲۵۳°C افت جرم واقع نشده است، از طرفی در نمودار DTA یک فرآیند گرماگیر در ۱۷۹°C رخ داده است، بنابراین نتیجه می‌گردد لیگاند در اثر حرارت تجزیه و یک شکستن پیوند بدون افت جرم انجام شده است. فرآیندهای گرماده واقع شده در دمای ۵۰۰-۲۱۰°C با حدود ۶۰٪ افت جرم می‌تواند مربوط به واکنش سوختن C و N باشند. در نهایت فرآیند گرماده انجام گرفته در ۵۷۰°C احتمالاً مربوط به اکسایش Br است.



Tent: 014 Sample: L1 17.35 mg Cor: DTA
 Crucible: Al2O3 Reference: empty 1.00 mg Cor: TG

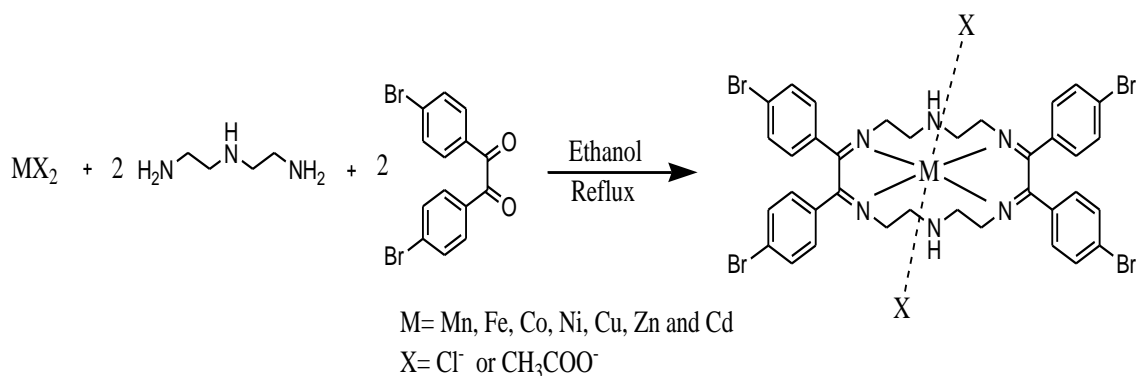
شکل ۱-۳ نمودار TG-DTA لیگاند L^۱

با توجه به شواهد موجود حاصل از خواص فیزیکی و بررسی‌های طیف سنجی ساختار باز شیف

L^1 بصورت [۲+۲] تأیید می‌گردد.

۳-۳ بررسی و شناسایی کمپلکس‌های لیگاند L^1 با فلزات واسطه

از واکنش تراکم همزمانی نمک‌های متفاوت فلزی با $4,4'$ -دی‌برومو بنزیل و دی‌اتیلن تری‌آمین مطابق واکنش نشان داده شده در شکل ۳-۱۲ کمپلکس‌های باز شیف مختلف تهیه شدند. این کمپلکس‌ها با روش‌های هدایت سنجی، طیف بینی IR و UV-Vis، تجزیه‌ی حرارتی TG-DTA و جذب اتمی شناسایی شدند. از نمک‌های فلزی دو ظرفیتی کلرید و در برخی موارد از نمک‌های فلزی دو ظرفیتی استات استفاده گردید.



شکل ۳-۱۲ واکنش تراکم همزمانی تهیه کمپلکس‌های لیگاند L^1

۳-۳-۱ بررسی و شناسایی کمپلکس Mn-L1

در تهیه این کمپلکس از نمک $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ استفاده شد. خواص فیزیکی از جمله حلالیت و دمای ذوب لیگاند L^1 با کمپلکس Mn-L^1 تفاوت دارند بطوری که کمپلکس بجز به مقدار کم در DMSO داغ، در حلال دیگری حل نشد ولی لیگاند در حلال‌های کلروفرم، اتانول داغ، سیکلوهگزان داغ، استونیتریل داغ و DMSO داغ حل می‌شود.

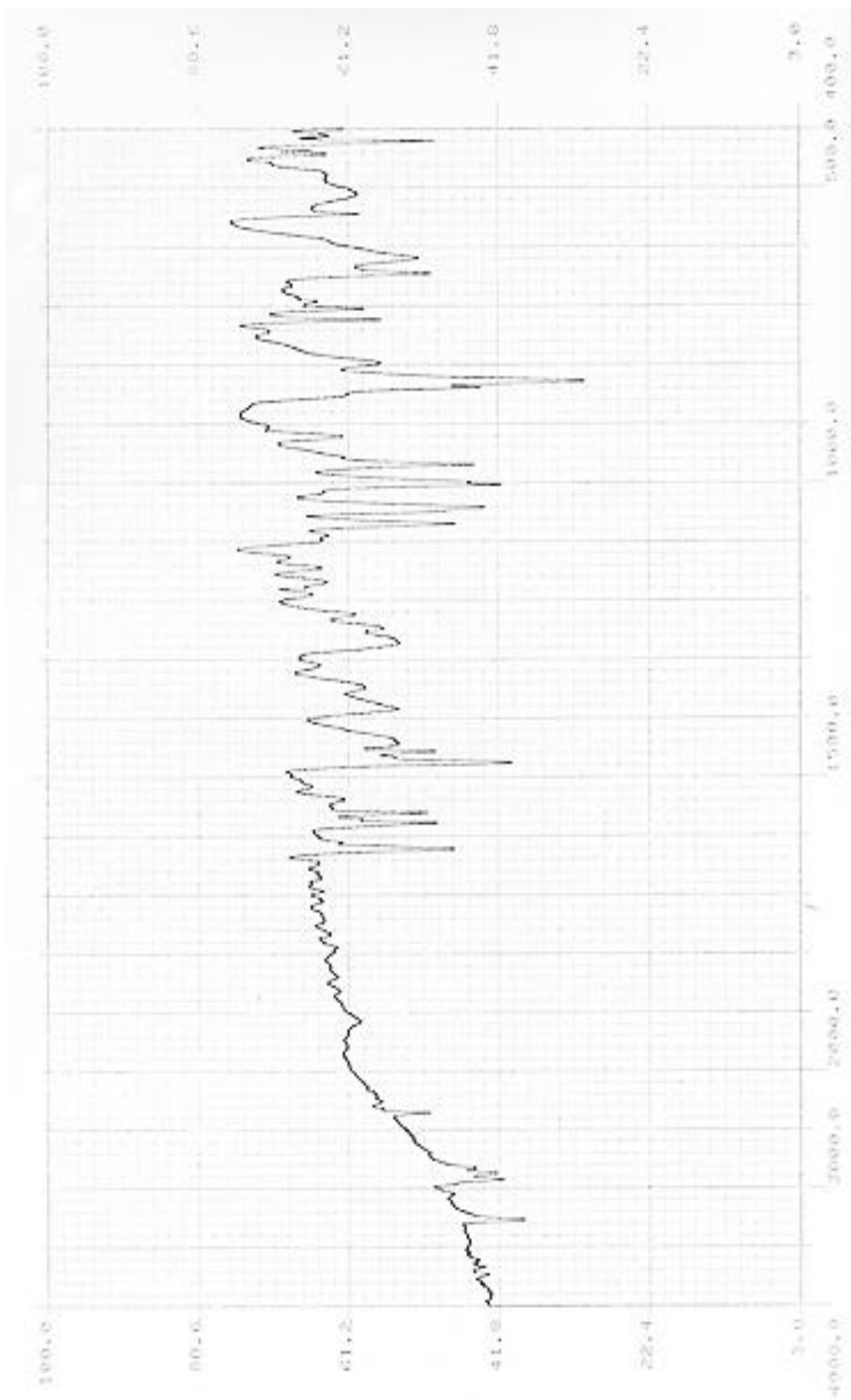
هدایت سنجی کمپلکس $Mn-L^1$

با اندازه گیری هدایت مولی کمپلکس‌ها در محلول تعداد یون‌های موجود در محلول مشخص شده، سپس می‌توان یون‌های درگیر در بخش کئوردیناسیون داخلی یا خارجی اتم مرکزی را تعیین کرد. برای این کار ابتدا مقدار ثابت سل با اندازه گیری هدایت محلولی از $0.01 M, KCl$ محاسبه شد که $C=1/38 \Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$ بدست آمد. هدایت (κ) محلول‌های $0.001 M$ از کمپلکس‌ها نیز اندازه‌گیری شد سپس هدایت مخصوص آن‌ها از رابطه $\kappa = \frac{l}{c}$ محاسبه شد و در پایان هدایت مولی کمپلکس‌ها از رابطه $\lambda_M = \frac{1000\kappa}{M}$ تعیین گردید.

هدایت مولی محلول کمپلکس منگنز(II) با لیگاند L^1 در حلال‌های کلروفرم و اتانول مقدار $4 \Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$ بدست آمد که نشان‌دهنده‌ی عدم وجود یون در محلول آن می‌باشد پس فرمول $[Mn(L^1)Cl_2]$ برای کمپلکس پیشنهاد می‌گردد.

طیف IR کمپلکس $Mn-L^1$

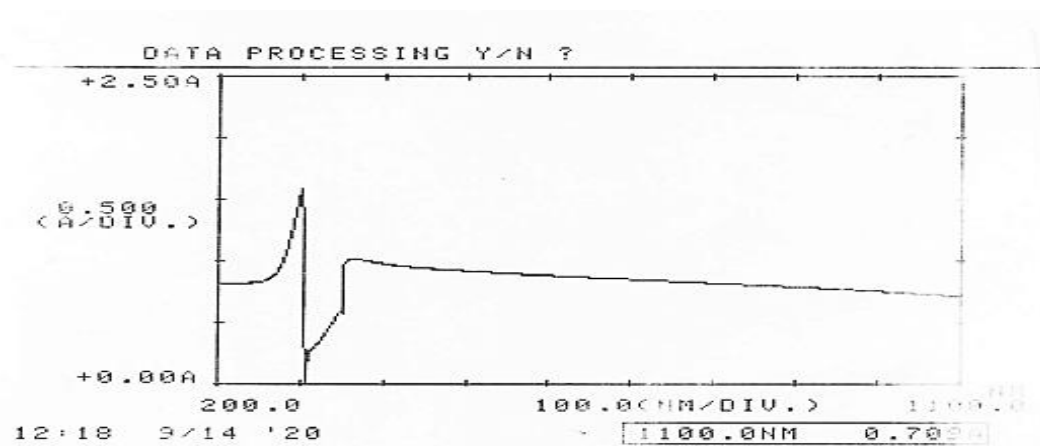
طیف IR کمپلکس در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است. نوار $3294 cm^{-1}$ مربوط به فرکانس کششی N-H است. نوارهای جذبی در $2960 cm^{-1}$ و $2880 cm^{-1}$ مربوط به فرکانس‌های کششی گروه $-CH_2-$ می‌باشند. مهم‌ترین نوار جذبی در $1620 cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه $C=N$ است در حالیکه در لیگاند این نوار جذبی در $1625 cm^{-1}$ مشاهده شده است و این جابجایی در فرکانس پایین‌تر دلیلی بر اتصال $C=N$ به یون فلزی در تشکیل کمپلکس است. نوار جذبی در 1565 الی $1580 cm^{-1}$ مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه $C=C$ روی حلقه بنزن است. نوارهای جذبی 750 و $720 cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی حلقه آروماتیک و فرکانس کششی $C-Br$ هستند که مقادیر آن‌ها نسبت به لیگاند تغییر نکرده است و این رفتار دلیلی بر عدم دخالت آن‌ها در تشکیل پیوند کئوردیناسی در کمپلکس است [۷۶، ۸۲]. نوار جذبی جدید در $520 cm^{-1}$ در کمپلکس را می‌توان به پیوند $Mn-N$ نسبت داد [۴۳، ۱۵].



شکل ۱۳-۲ طیف IR کمپلکس $Mn-L^1$

طیف UV-Vis کمپلکس $Mn-L^1$

طیف UV-Vis کمپلکس $Mn-L^1$ با غلظت ۰/۰۰۱ مولار در حلال CH_3OH ثبت گردید که در شکل ۳-۱۴ نشان داده شده است. نوارهای جذبی ۲۹۰nm (34483 cm^{-1}) و ۳۷۰ nm (27027 cm^{-1}) با شدت بالا به ترتیب مربوط به جهش‌های درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ است. انتقالات $d \rightarrow d$ در مورد این کمپلکس به دلیل آرایش الکترونی d^5 خیلی ضعیف است بنابراین در طیف مشاهده نمی‌گردد [۴۳، ۱۵].



شکل ۳-۱۴ طیف UV-Vis کمپلکس $Mn-L^1$

براساس شواهد بیان شده و بررسی‌های طیفی بینی UV-Vis و هدایت سنجی فرمول مولکولی کمپلکس بصورت $[Mn(L^1)Cl_2]$ می‌باشد که در آن دو یون کلرید در قشر کئوردیناسیون داخلی یون فلزی قرار دارد. از طرفی با توجه به داده‌های طیف IR لیگاند L^1 علی‌رغم داشتن ۶ اتم دهنده بصورت چهاردندانه از سوی اتم‌های نیتروژن ایمینی به یون فلزی متصل می‌شود. جهت رعایت ساختار هشت وجهی متناسب با داده‌های UV-Vis، لازم است که دو یون کلرید در بالا و پایین صفحه‌ی متشکل از لیگاند L^1 به Mn^{2+} متصل گردند.

۳-۳-۲ بررسی و شناسایی کمپلکس Fe-L¹

در تهیه این کمپلکس از نمک FeCl₂.4H₂O استفاده شد. خواص فیزیکی از جمله حلالیت و دمای ذوب لیگاند L¹ با کمپلکس Fe-L¹ تفاوت دارند بطوری که دمای ذوب کمپلکس ۱۶۳ الی ۱۶۵°C و دمای ذوب لیگاند ۱۶۹ الی ۱۷۲°C می‌باشد.

هدایت سنجی کمپلکس Fe-L¹

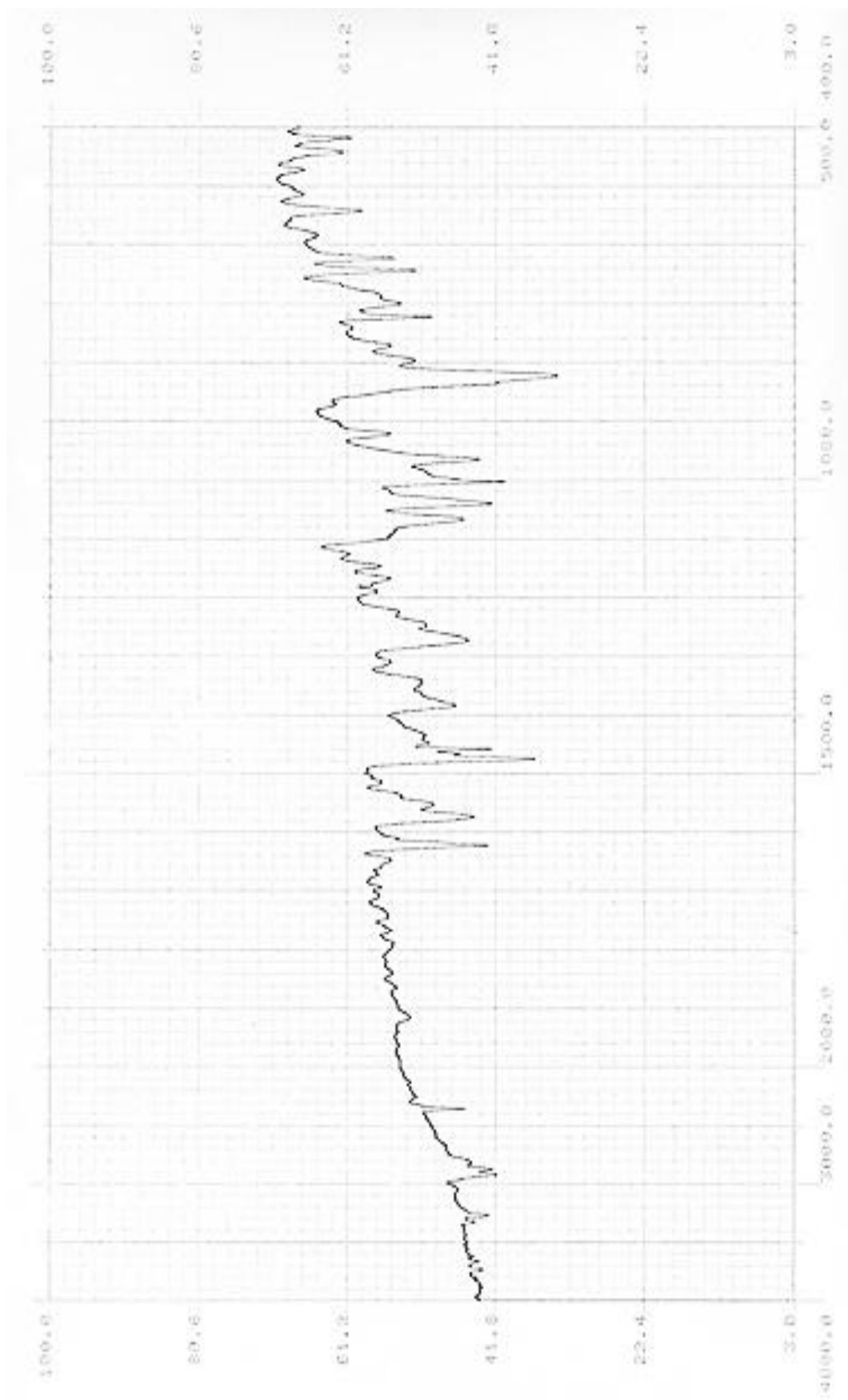
هدایت مولی محلول کمپلکس آهن(II) با لیگاند L¹ در کلروفرم $0.04 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ بدست آمد که نشان‌دهنده‌ی عدم وجود یون در محلول آن می‌باشد پس فرمول [Fe(L¹)Cl₂] برای کمپلکس پیشنهاد می‌گردد.

داده‌های جذب اتمی کمپلکس Fe-L¹

نتایج حاصل از جذب اتمی نشان می‌دهد مقدار درصد جرمی فلز اندازه گیری شده از طریق تجربی (Fe= ۵/۳۴٪) با مقدار محاسبه شده (Fe= ۵/۶۰٪) تقریباً مطابقت دارد و فرمول [Fe(L¹)Cl₂] تأیید می‌شود.

طیف IR کمپلکس Fe-L¹

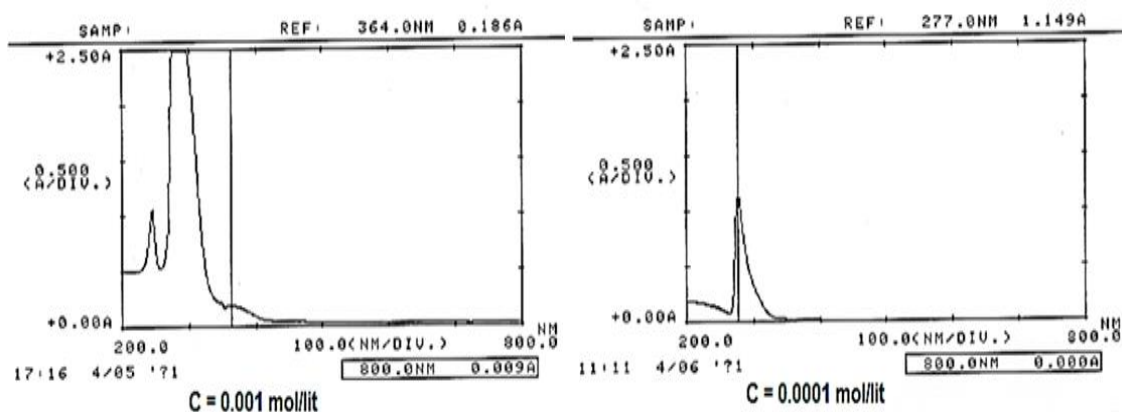
طیف IR کمپلکس در شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است. نوار 3290 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی N-H است. نوارهای جذبی در 2960 و 2880 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی گروه -CH₂- می‌باشند. نوار جذبی در 1622 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C=N است که نسبت به لیگاند در فرکانس پایین‌تر ظاهر شده، که نشان دهنده‌ی اتصال نیتروژن آزومتین به یون Fe(II) در تشکیل کمپلکس است. نوار جذبی در 1565 الی 1580 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه C=C روی حلقه بنزن است. نوارهای جذبی 750 و 720 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی حلقه آروماتیک و فرکانس کششی C-Br هستند و نوار جذبی جدید در 520 cm^{-1} در کمپلکس مربوط به اتصال Fe-N از سوی نیتروژن ایمین است [۴۳، ۱۵].



شکل ۱۵-۳ طیف IR کمپلکس Fe-L^۱

طیف UV-Vis کمپلکس Fe-L¹

طیف UV-Vis کمپلکس Fe-L¹ با غلظت‌های ۰/۰۰۱ مولار و ۰/۰۰۰۱ مولار در حلال CHCl₃ ثبت گردید که در شکل ۱۶-۳ نشان داده شده است. در این طیف الکترونی نوار جذبی ۲۴۵nm (۴۰۸۱۶ cm⁻¹) با ضریب جذب ۱۶۵۰ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ سیستم حلقه غیر اشباع و نوار جذبی ۲۷۷ nm (۳۶۱۰۱ cm⁻¹) با ضریب جذب ۱۱۴۹۰ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش الکترونی درون لیگاندی $n \rightarrow \pi^*$ گروه‌های آزومتین و نوار جذبی ۳۶۴ nm (۲۷۴۷۲ cm⁻¹) با ضریب جذب ۱۸۶ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش میدان لیگاندی d → d برای ساختار هشت وجهی Fe(II) از نوع $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ است [۱۵، ۴۳].



شکل ۱۶-۳ طیف UV کمپلکس Fe-L¹

در این مورد نیز براساس داده‌های جذب اتمی، هدایت سنجی و طیف بینی IR، فرمول کمپلکس بصورت [Fe(L¹)Cl₂] می‌باشد که در آن لیگاند L¹ بصورت چهاردندانه از طریق اتم‌های نیتروژن آزومتینی به همراه دو یون کلرید ساختار هشت وجهی را در اطراف یون Fe(II) به وجود می‌آورند.

۳-۳-۳ بررسی و شناسایی کمپلکس Co-L^1

در تهیه این کمپلکس از نمک $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ استفاده شد. خواص فیزیکی از جمله حلالیت و دمای ذوب لیگاند L^1 با کمپلکس Co-L^1 تفاوت دارند بطوری که دمای ذوب کمپلکس 160°C الی 162°C ولی دمای ذوب لیگاند 169°C الی 172°C می باشد و نیز رنگ کمپلکس سبز خردلی است.

هدایت سنجی کمپلکس Co-L^1

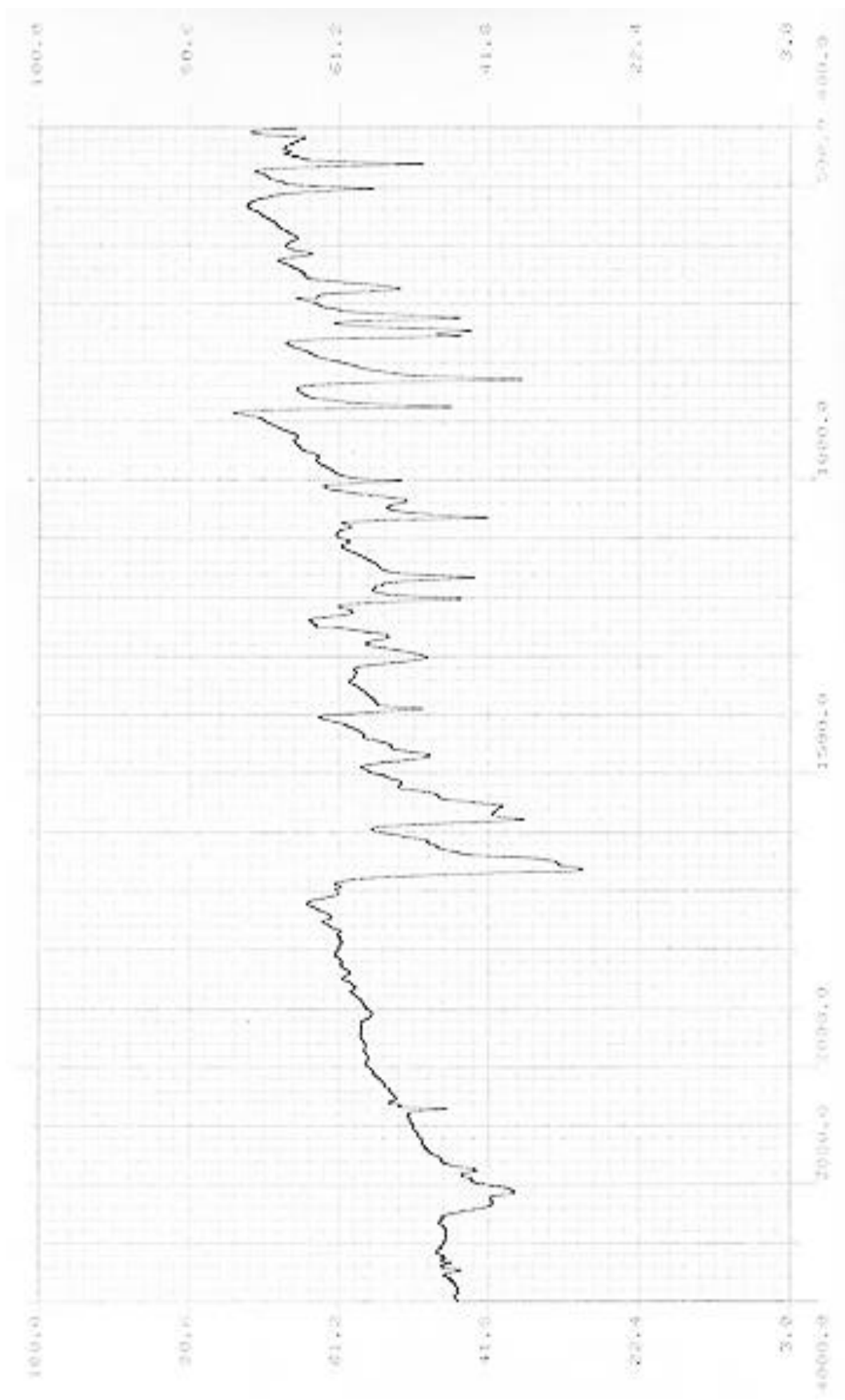
هدایت مولی محلول کمپلکس کبالت(II) با لیگاند L^1 در کلروفرم $0.02 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1}$ بدست آمد که نشان دهندهی عدم وجود یون در محلول آن می باشد پس فرمول $[\text{Co}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ برای کمپلکس پیشنهاد می گردد.

داده های جذب اتمی کمپلکس Co-L^1

نتایج حاصل از جذب اتمی نشان می دهد مقدار درصد جرمی فلز اندازه گیری شده از طریق تجربی ($\text{Co} = 5/74\%$) با مقدار محاسبه شده ($\text{Co} = 5/90\%$) تقریباً مطابقت دارد و فرمول $[\text{Co}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ تأیید می شود.

طیف IR کمپلکس Co-L^1

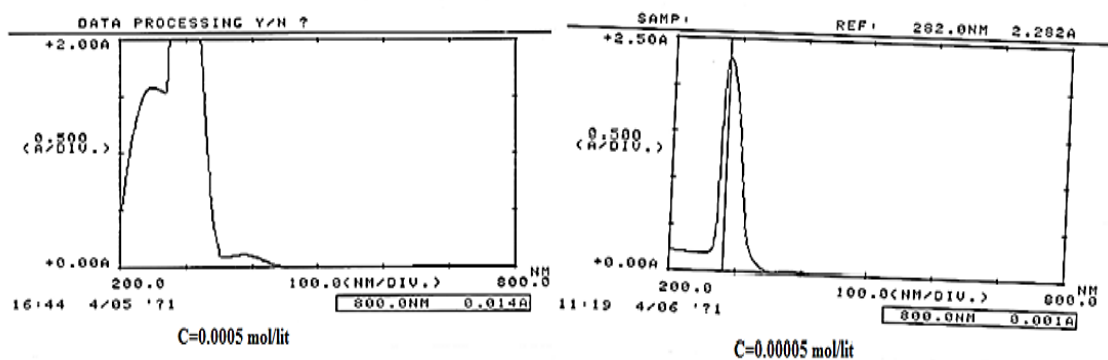
طیف IR کمپلکس در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. نوار 3190 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی N-H است. نوارهای جذبی 2880 cm^{-1} مربوط به فرکانس های کششی گروه $-\text{CH}_2-$ می باشند. نوار جذبی در 1662 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $\text{C}=\text{N}$ است که نسبت به لیگاند در فرکانس بالاتر ظاهر شده، که نشان دهندهی اتصال نیتروژن آزومتین به یون $\text{Co}(\text{II})$ در تشکیل کمپلکس است. نوار جذبی در 1565 الی 1580 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه $\text{C}=\text{C}$ روی حلقه بنزن است. نوارهای جذبی 750 و 720 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی حلقه آروماتیک و فرکانس کششی $\text{C}-\text{Br}$ هستند و نوار جذبی جدید در 500 cm^{-1} در کمپلکس مربوط به اتصال $\text{Co}-\text{N}$ از سوی نیتروژن ایمین است [۴۳، ۱۵].



شکل ۱۷-۳ طیف IR کمپلکس Co-L¹

طیف UV-Vis کمپلکس Co-L¹

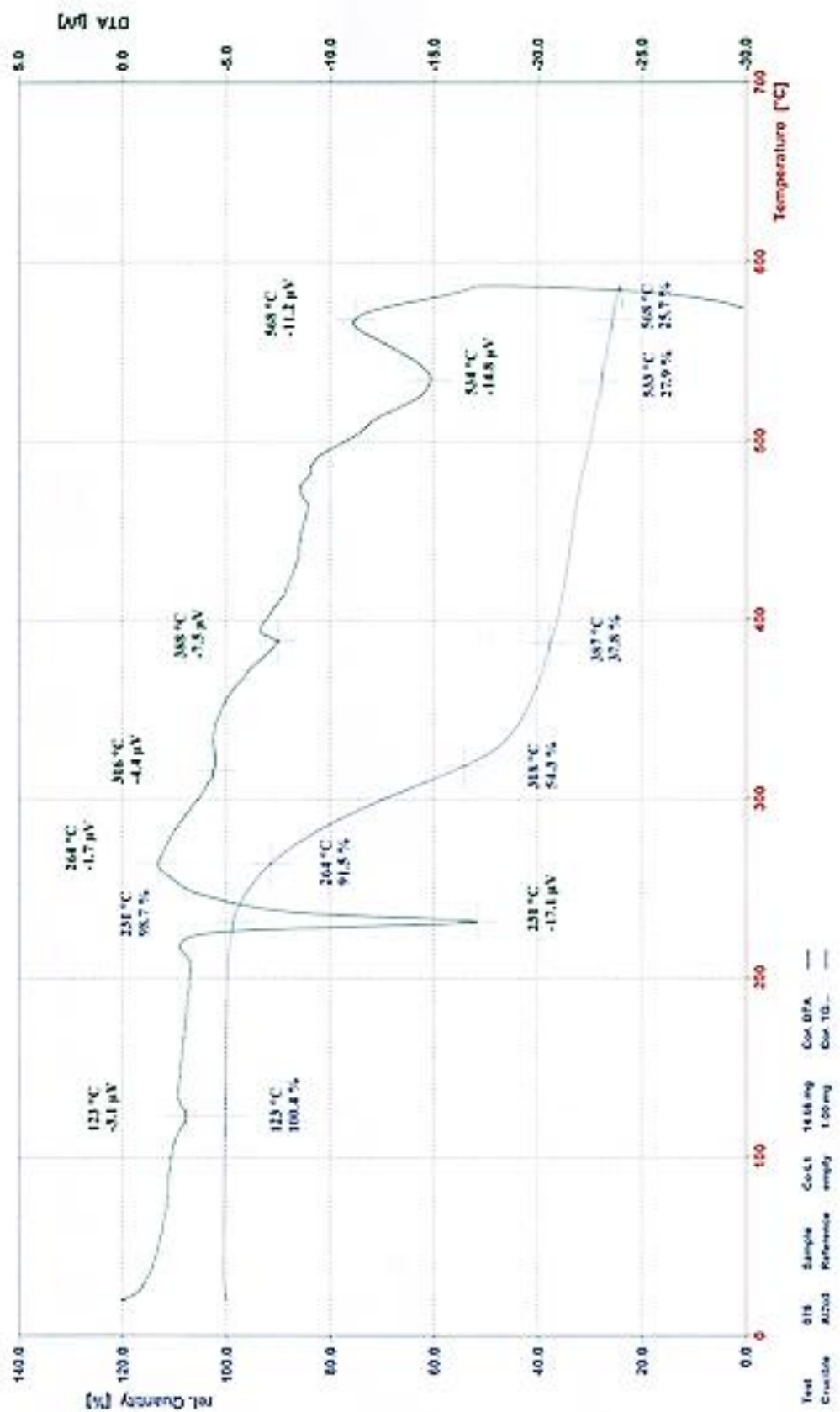
طیف UV-Vis کمپلکس Co-L¹ با غلظت‌های ۰/۰۰۱ مولار، ۰/۰۰۰۵ مولار و ۰/۰۰۰۰۵ مولار در حلال CHCl₃ ثبت گردید که در شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است. در این طیف الکترونی نوار جذبی ۲۵۰ nm (۴۰۰۰۰ cm⁻¹) با ضریب جذب ۳۳۲۲ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش الکترونی درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و نوار جذبی ۲۸۲ nm (۳۵۴۶۱ cm⁻¹) با ضریب جذب ۴۵۶۴۰ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش الکترونی درون لیگاندی $n \rightarrow \pi^*$ و نوار جذبی ۳۶۴ nm (۲۷۴۷۲ cm⁻¹) با ضریب جذب ۳۶۴ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش میدان لیگاندی d → d از نوع ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ است [۱۵، ۴۳].



شکل ۳-۱۸ طیف UV کمپلکس Co-L¹

نمودار TG-DTA کمپلکس Co-L¹

نمودار TG-DTA در جو هوا از کمپلکس Co-L¹ در شکل ۳-۱۹ نمایش داده شده است. با توجه به نمودار TG مشاهده می‌گردد که تا دمای ۲۳۱°C افت جرم واقع نشده است، از طرفی در نمودار DTA یک فرآیند گرماگیر در ۲۳۱°C رخ داده است، بنابراین نتیجه می‌گردد کمپلکس در اثر حرارت تجزیه شده و شکستن پیوند بدون افت جرم انجام شده است. فرآیندهای گرماده واقع شده در دمای ۲۶۰ الی ۵۷۰°C با حدود ۸۰٪ افت جرم می‌تواند مربوط به سوختن C، N، Cl و Br باشد. در نهایت حدود ۱۰٪ جرم به دلیل خاکستر اکسیدهای Co باقی خواهد ماند.



شکل ۱۹-۳ نمودار TG-DTA کمپلکس Co-L1

در این مورد نیز براساس داده‌های جذب اتمی، هدایت سنجی و طیف بینی IR، فرمول کمپلکس بصورت $[\text{Co}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ می‌باشد که در آن لیگاند L^1 بصورت چهاردندانه از طریق اتم‌های نیتروژن ایمینی به همراه دو یون کلرید ساختار هشت وجهی را در اطراف یون $\text{Co}(\text{II})$ به وجود می‌آورند.

۳-۳-۴ بررسی و شناسایی کمپلکس Ni-L^1

در تهیه این کمپلکس از نمک $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ استفاده شد. خواص فیزیکی از جمله حلالیت و دمای ذوب لیگاند L^1 با کمپلکس Ni-L^1 تفاوت دارند بطوری که لیگاند در حلال متانول حل نشد ولی کمپلکس در متانول حل می‌شود و رنگ کمپلکس نیز قرمز رنگ است.

هدایت سنجی کمپلکس Ni-L^1

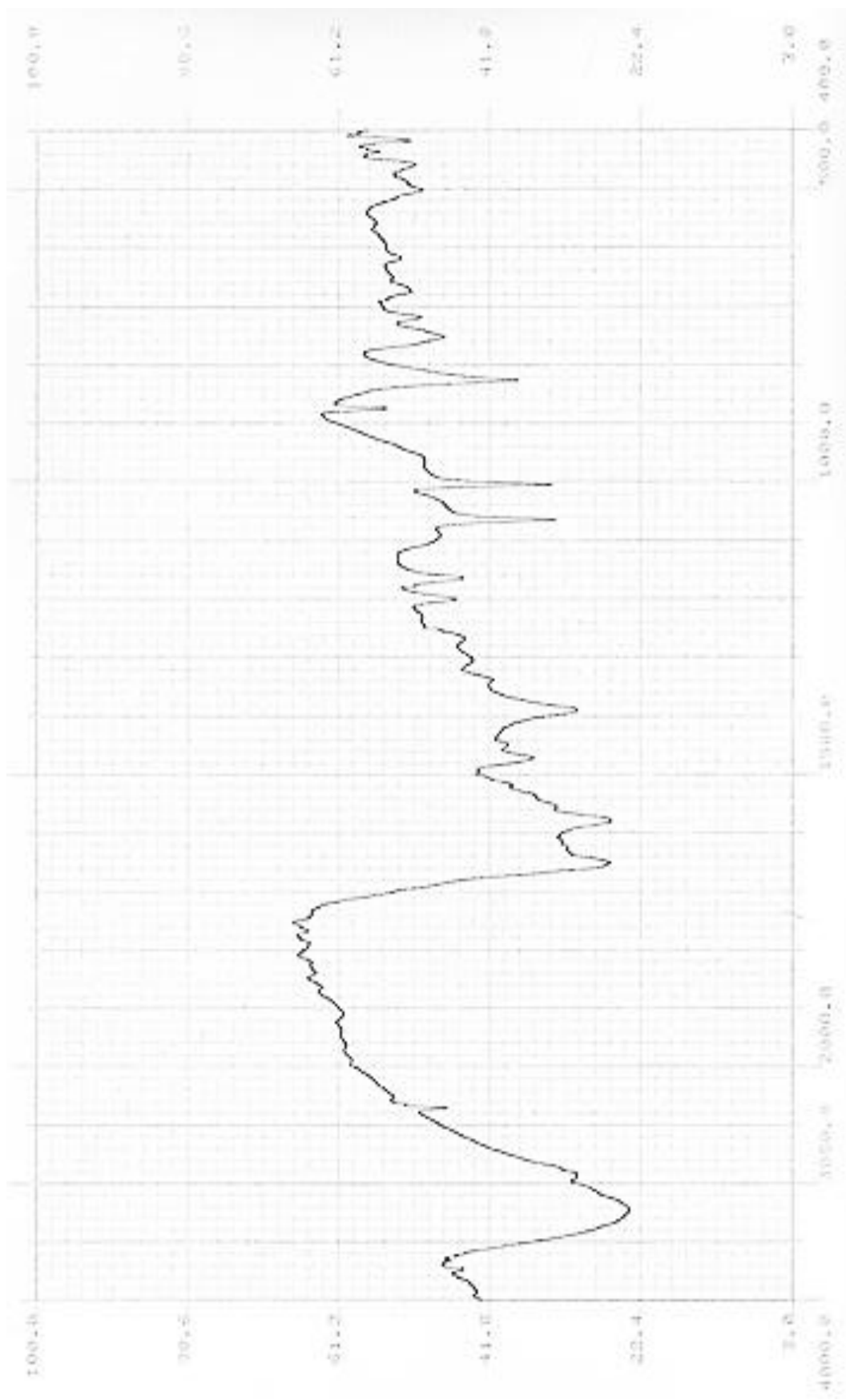
هدایت مولی محلول کمپلکس نیکل(II) با لیگاند L^1 در متانول $10^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ $126/1$ بدست آمد که نشان‌دهنده‌ی وجود دو یون در محلول آن می‌باشد پس فرمول $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Cl}]\text{Cl}$ برای کمپلکس پیشنهاد می‌گردد.

داده‌های جذب اتمی کمپلکس Ni-L^1

نتایج حاصل از جذب اتمی نشان می‌دهد مقدار درصد جرمی فلز اندازه گیری شده از طریق تجربی ($\text{Ni} = 6/19\%$) با مقدار محاسبه شده ($\text{Ni} = 5/87\%$) تقریباً مطابقت دارد و فرمول $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Cl}]\text{Cl}$ تأیید می‌شود.

طیف IR کمپلکس $Ni-L^1$

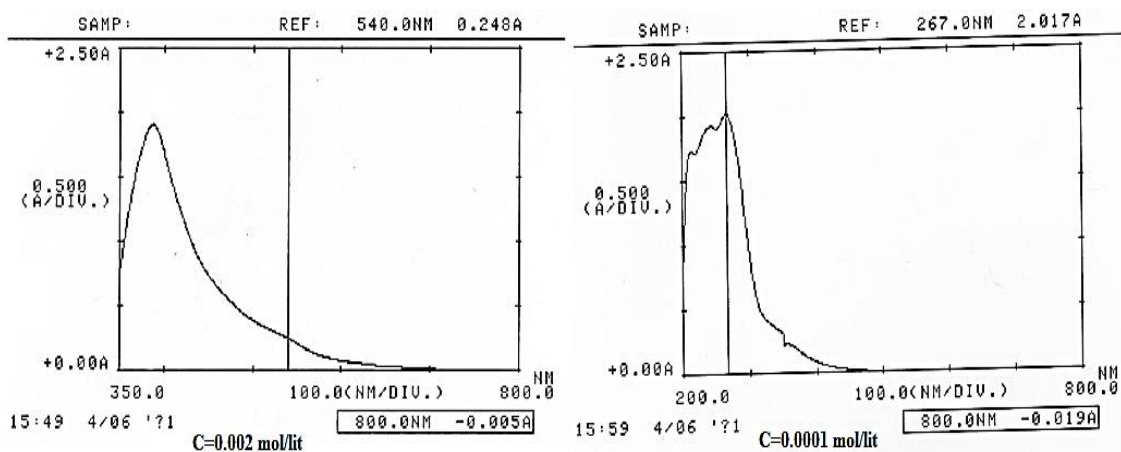
طیف IR کمپلکس در شکل ۳-۲۰ نشان داده شده است. نوار 3290 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی N-H است. نوارهای جذبی در 2960 cm^{-1} و 2900 cm^{-1} مربوط به فرکانس‌های کششی گروه $-CH_2-$ می‌باشند. نوار جذبی در 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C=N است که نسبت به لیگاند در فرکانس بالاتر ظاهر شده، که نشان دهنده‌ی اتصال نیتروژن آزومتین به یون Ni(II) در تشکیل کمپلکس است. نوار جذبی در 1565 الی 1580 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه C=C روی حلقه بنزن است. نوارهای جذبی 750 و 720 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی حلقه آروماتیک و فرکانس کششی C-Br هستند و نوار جذبی جدید در 500 cm^{-1} در کمپلکس مربوط به اتصال Ni-N از سوی نیتروژن آزومتین است [۱۵، ۴۳].



شکل ۲۰-۳ طیف IR کمپلکس Ni-L'

طیف UV-Vis کمپلکس Ni-L¹

طیف UV-Vis کمپلکس Ni-L¹ با غلظت‌های ۰/۰۰۲ مولار و ۰/۰۰۰۱ مولار در حلال CH₃OH ثبت گردید که در شکل ۳-۲۱ نشان داده شده است. در این طیف الکترونی نوار جذبی ۲۶۷nm (۳۷۴۵۳ cm⁻¹) با ضریب جذب ۲۰۱۷۰ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش الکترونی درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و نوار جذبی ۳۸۷ nm (۲۵۸۴۰ cm⁻¹) با ضریب جذب ۹۵۳/۵ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش الکترونی درون لیگاندی $n \rightarrow \pi^*$ و نوار جذبی ۵۴۰ nm (۱۸۵۱۸ cm⁻¹) با ضریب جذب ۱۲۴ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش میدان لیگاندی از نوع d → d است [۴۳، ۱۵].



شکل ۳-۲۱ طیف UV کمپلکس Ni-L¹

در این مورد نیز براساس داده‌های جذب اتمی، هدایت سنجی و طیف بینی IR، فرمول کمپلکس بصورت [Ni(L¹)Cl]Cl می‌باشد که در آن لیگاند L¹ بصورت چهاردندانه از طریق اتم‌های نیتروژن ایمینی در اطراف یون Ni(II) کئوردینه می‌گردد.

۳-۳-۵ بررسی و شناسایی کمپلکس Cu-L^1

در تهیه این کمپلکس از نمک $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ استفاده شد. خواص فیزیکی از جمله حلالیت و دمای ذوب لیگاند L^1 با کمپلکس Cu-L^1 تفاوت دارند بطوری که دمای ذوب کمپلکس ۱۸۰ الی 182°C ولی دمای ذوب لیگاند ۱۶۹ الی 172°C می باشد و نیز رنگ کمپلکس سبز روشن است.

هدایت سنجی کمپلکس Cu-L^1

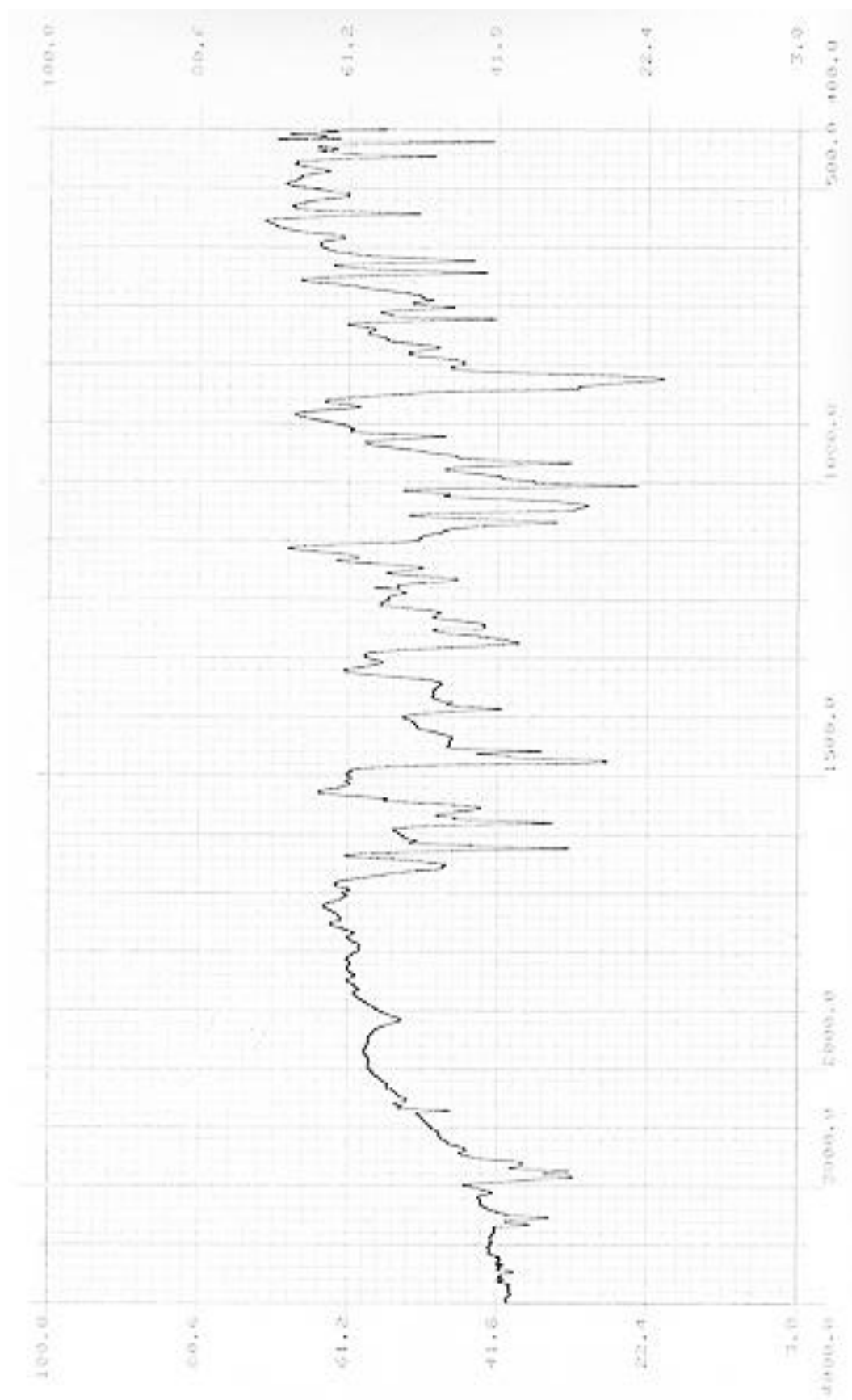
هدایت مولی محلول کمپلکس مس(II) با لیگاند L^1 در کلروفرم $1.95/6 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ بدست آمد که نشان دهنده وجود سه یون در محلول آن می باشد پس فرمول $[\text{Cu}(\text{L}^1)](\text{CH}_3\text{COO})_2$ برای کمپلکس پیشنهاد می گردد.

داده های جذب اتمی کمپلکس Cu-L^1

نتایج حاصل از جذب اتمی نشان می دهد مقدار درصد جرمی فلز اندازه گیری شده از طریق تجربی (Cu= ۵/۸۲٪) با مقدار محاسبه شده (Cu= ۵/۷۴٪) تقریباً مطابقت دارد و فرمول $[\text{Cu}(\text{L}^1)](\text{CH}_3\text{COO})_2$ تأیید می شود.

طیف IR کمپلکس Cu-L^1

طیف IR کمپلکس در شکل ۳-۲۲ نشان داده شده است. نوار 3292 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی N-H است. نوارهای جذبی در 2940 و 2880 cm^{-1} مربوط به فرکانسهای کششی گروه $-\text{CH}_2-$ می باشند. نوار جذبی در 1622 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C=N است که نسبت به لیگاند در فرکانس پایین تر ظاهر شده، که نشان دهنده اتصال نیتروژن ایمین به یون Cu(II) در تشکیل کمپلکس است. نوار جذبی در 1565 الی 1580 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه C=C روی حلقه بنزن است. نوارهای جذبی 750 و 720 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی حلقه آروماتیک و فرکانس کششی C-Br هستند و نوار جذبی جدید در 510 cm^{-1} در کمپلکس مربوط به اتصال Cu-N از سوی نیتروژن آزومتین است [۴۳، ۱۵].



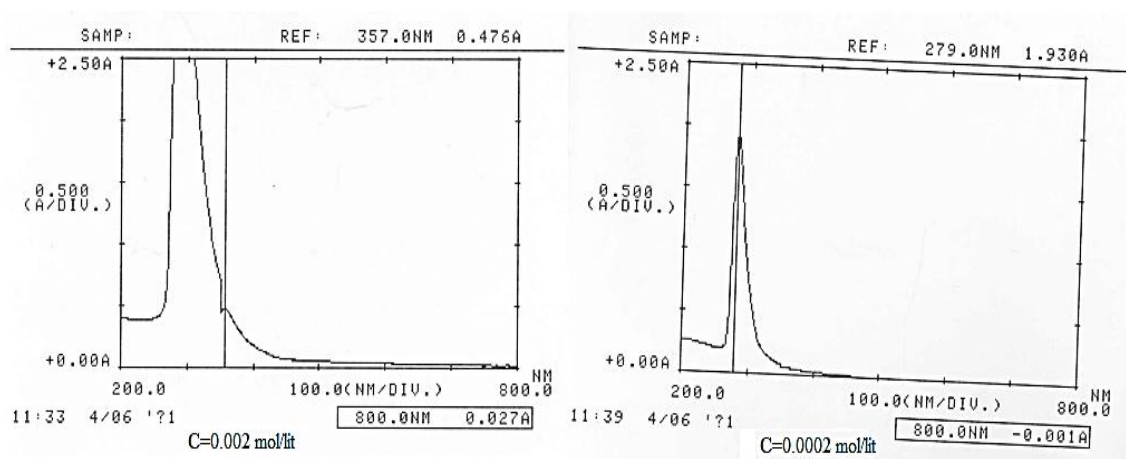
شکل ۲۲-۳ طیف IR کمپلکس Cu-L¹

طیف UV-Vis کمپلکس Cu-L¹

طیف UV-Vis کمپلکس Cu-L¹ با غلظت‌های ۰/۰۰۲ مولار و ۰/۰۰۰۲ مولار در حلال CHCl₃

ثبت گردید که در شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است. در این طیف الکترونی نوار جذبی ۲۷۹ nm (۳۵۸۴۲ cm⁻¹) با ضریب جذب ۹۶۵۰ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش الکترونی درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و نوار جذبی ۳۵۷ nm (۲۸۰۱۱ cm⁻¹) با ضریب جذب ۱۲۴ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش

میدان لیگاندی d → d از نوع ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ است [۴۳، ۱۵].



شکل ۳-۲۳ طیف UV کمپلکس Cu-L¹

در این مورد نیز براساس داده‌های جذب اتمی، هدایت سنجی و طیف بینی IR، فرمول

کمپلکس بصورت $[Cu(L^1)](CH_3COO)_2$ می‌باشد که در آن لیگاند L¹ بصورت چهاردندانه از طریق

اتم‌های نیتروژن آزومتین در اطراف یون Cu(II) کئوردینه می‌گردد.

۳-۳-۶ بررسی و شناسایی کمپلکس $Zn-L^1$

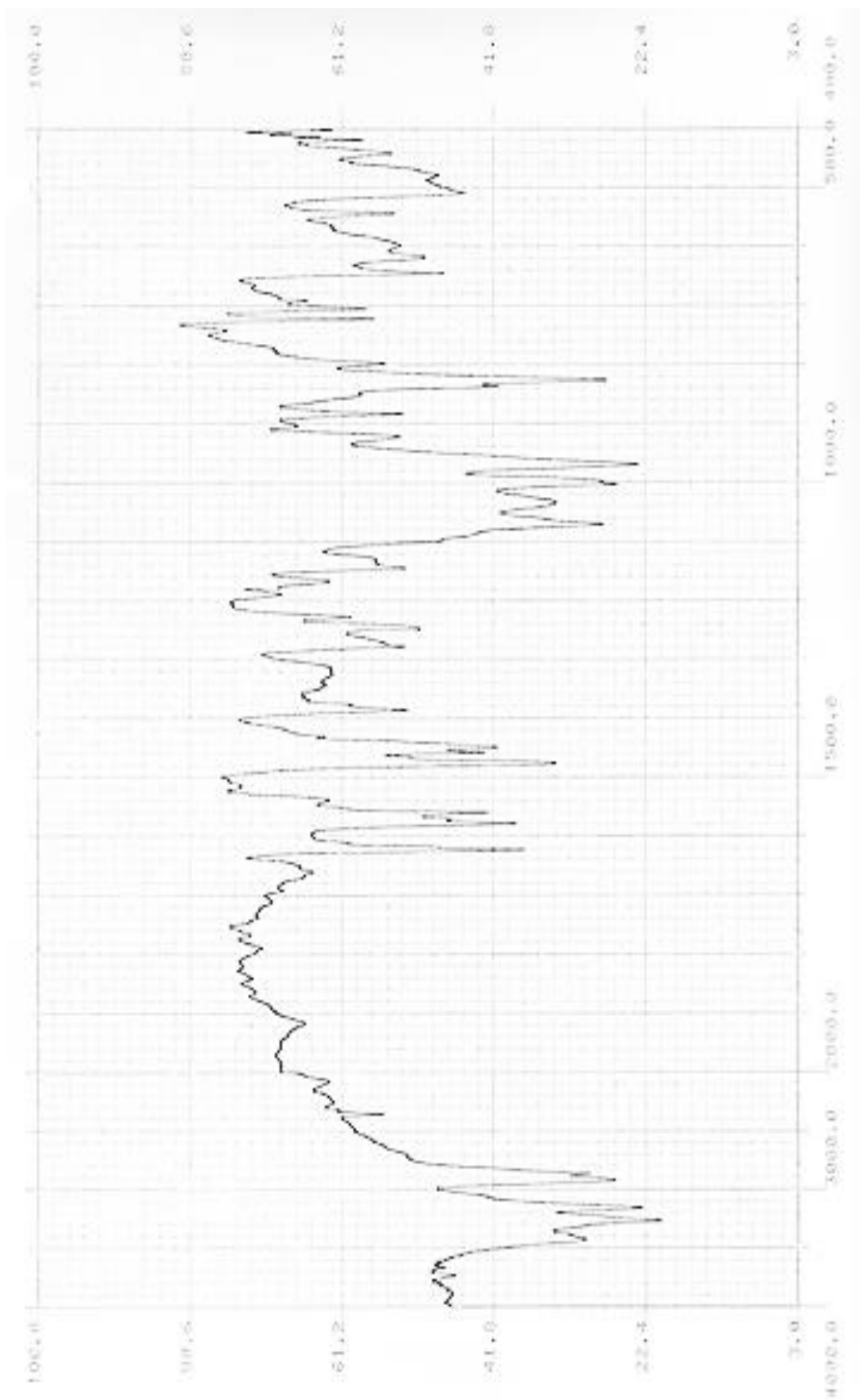
در تهیه این کمپلکس از نمک $ZnCl_2$ استفاده شد. خواص فیزیکی از جمله حلالیت و دمای ذوب لیگاند L^1 با کمپلکس $Zn-L^1$ تفاوت دارند بطوری که لیگاند در کلروفرم نامحلول است ولی لیگاند در کلروفرم حل می‌شود.

هدایت سنجی کمپلکس $Zn-L^1$

هدایت مولی محلول کمپلکس روی (II) با لیگاند L^1 در متانول $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ ۱۹۹/۳ بدست آمد که نشان‌دهنده‌ی وجود سه یون در محلول آن می‌باشد پس فرمول $[Zn(L^1)]Cl_2$ برای کمپلکس پیشنهاد می‌گردد.

طیف IR کمپلکس $Zn-L^1$

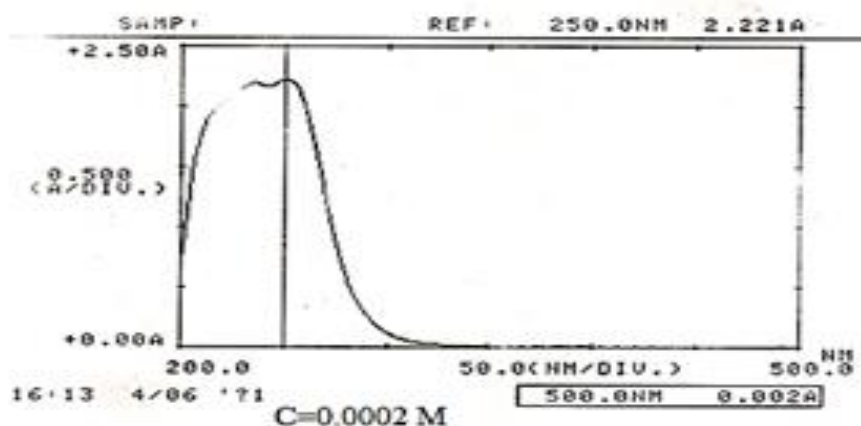
طیف IR کمپلکس در شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است. نوار 3296 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی N-H است. نوارهای جذبی در 2960 cm^{-1} و 2880 cm^{-1} مربوط به فرکانس‌های کششی گروه $-CH_2-$ می‌باشند. نوار جذبی در 1622 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $C=N$ است که نسبت به لیگاند در فرکانس پایین‌تر ظاهر شده، که نشان دهنده‌ی اتصال نیتروژن ایمین به یون $Zn(II)$ در تشکیل کمپلکس است. نوار جذبی در 1565 الی 1580 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه $C=C$ روی حلقه بنزن است. نوارهای جذبی 750 و 725 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی حلقه آروماتیک و فرکانس کششی $C-Br$ هستند و نوار جذبی جدید در 510 cm^{-1} در کمپلکس مربوط به اتصال $Zn-N$ از سوی نیتروژن آزومتین است [۱۵، ۴۳].



شکل ۲۴-۳ طیف IR کمپلکس Zn-

طیف UV-Vis کمپلکس Zn-L¹

طیف UV-Vis کمپلکس Zn-L¹ با غلظت ۰/۰۰۰۲ مولار در حلال CH₃OH ثبت گردید که در شکل ۳-۲۵ نشان داده شده است. در این طیف الکترونی نوار جذبی ۲۵۰ nm (40000 cm^{-1}) با ضریب جذب $11105 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ مربوط به جهش الکترونی درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و نوار جذبی ۲۳۵ nm (42553 cm^{-1}) با ضریب جذب $11000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ مربوط به جهش الکترونی درون لیگاندی $n \rightarrow \pi^*$ است. همانطور که انتظار می‌رود هیچ گونه جهش میدان لیگاندی $d \rightarrow d$ در این کمپلکس مشاهده نشده است [۱۵، ۴۳، ۷۷].



شکل ۳-۲۵ طیف UV کمپلکس Zn-L¹

در این مورد نیز براساس داده‌های جذب اتمی، هدایت سنجی و طیف بینی IR، فرمول کمپلکس بصورت $[\text{Zn}(\text{L}^1)]\text{Cl}_2$ می‌باشد که در آن لیگاند L^1 بصورت چهاردندانه از طریق اتم‌های نیتروژن ایمینی در اطراف یون Zn(II) کئوردینه می‌گردد.

۷-۳-۳ بررسی و شناسایی کمپلکس $Cd-L^1$

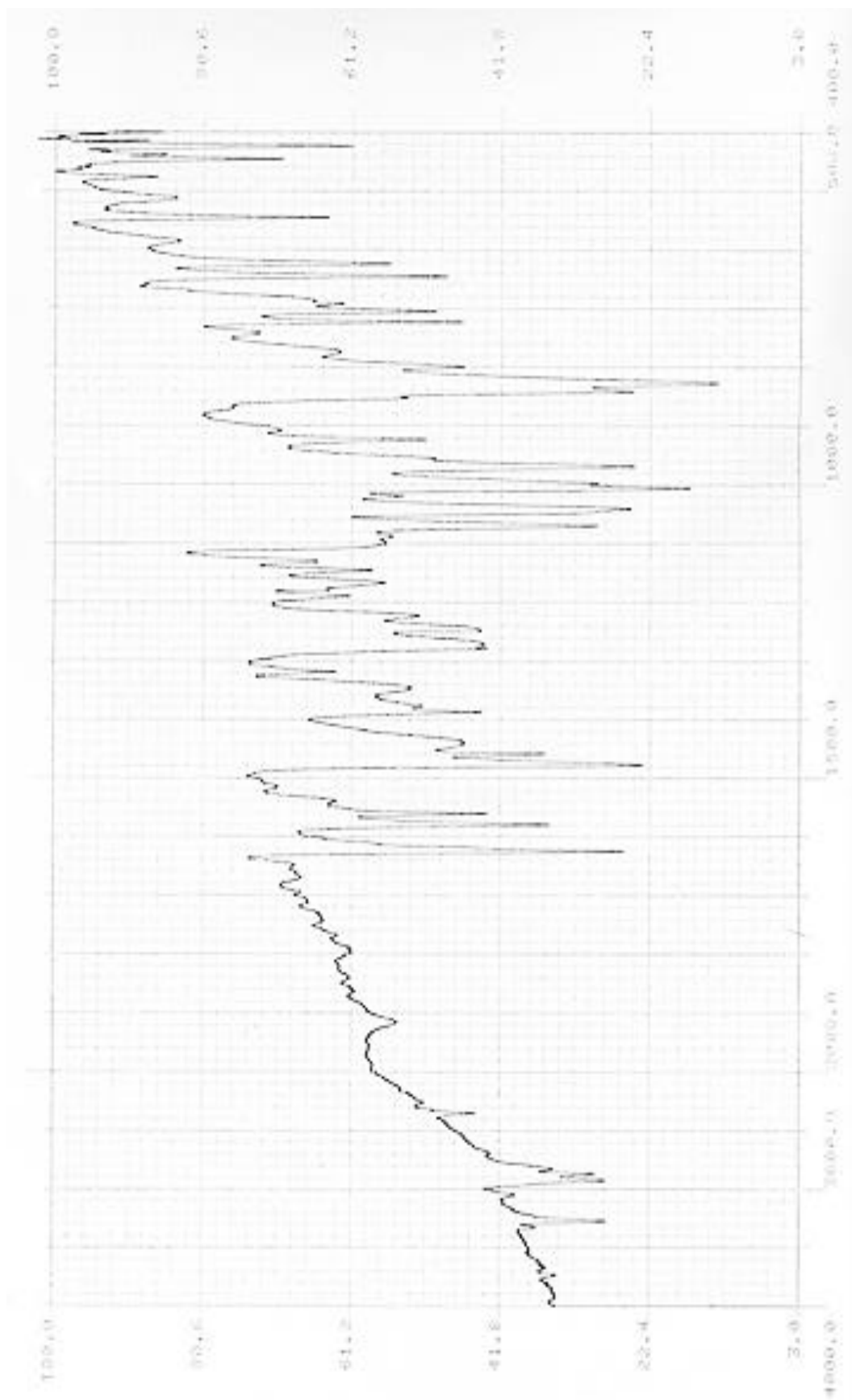
در تهیه این کمپلکس از نمک $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ استفاده شد. خواص فیزیکی از جمله حالیت و دمای ذوب لیگاند L^1 با کمپلکس $Cd-L^1$ تفاوت دارند بطوری که دمای ذوب کمپلکس 163 الی $165^\circ C$ ولی دمای ذوب لیگاند 169 الی $172^\circ C$ می باشد.

هدایت سنجی کمپلکس $Cd-L^1$

هدایت مولی محلول کمپلکس کادمیم (II) با لیگاند L^1 در کلروفرم $0.3 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ بدست آمد که نشان دهنده ی عدم وجود یون در محلول آن می باشد پس فرمول $[Cd(L^1)(CH_3COO)_2]$ برای کمپلکس پیشنهاد می گردد.

طیف IR کمپلکس $Cd-L^1$

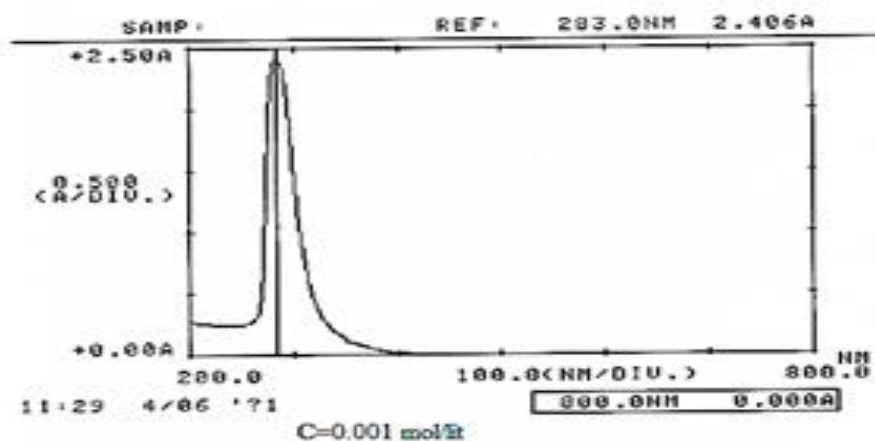
طیف IR کمپلکس در شکل ۳-۲۶ نشان داده شده است. نوار 3290 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی N-H است. نوارهای جذبی در 2920 cm^{-1} و 2880 cm^{-1} مربوط به فرکانس های کششی گروه $-CH_2-$ می باشند. نوار جذبی در 1622 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $C=N$ است که نسبت به لیگاند در فرکانس پایین تر ظاهر شده، که نشان دهنده ی اتصال نیتروژن ایمین به یون $Cd(II)$ در تشکیل کمپلکس است. نوار جذبی در 1565 الی 1580 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه $C=C$ روی حلقه بنزن است. نوارهای جذبی 740 و 705 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی حلقه آروماتیک و فرکانس کششی $C-Br$ هستند و نوار جذبی جدید در 510 cm^{-1} در کمپلکس مربوط به اتصال $Cd-N$ از سوی نیتروژن آزومتین است [۴۳، ۱۵].



شکل ۲۶-۳ طیف IR کمپلکس Cd-L^۱

طیف UV-Vis کمپلکس Cd-L¹

طیف UV-Vis کمپلکس Cd-L¹ با غلظت‌های ۰/۰۰۱ مولار در حلال CHCl₃ ثبت گردید که در شکل ۳-۲۷ نشان داده شده است. در طیف الکترونی مشاهده شده نوار جذبی ۲۸۳ nm (۳۵۳۳۶ cm⁻¹) با ضریب جذب ۲۴۰۶ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش الکترونی درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ است. همانطور که انتظار می‌رود هیچ گونه جهش میدان لیگاندی از نوع d → d در این کمپلکس از Cd(II) با آرایش d¹⁰ مشاهده نشده است [۴۳، ۱۵].



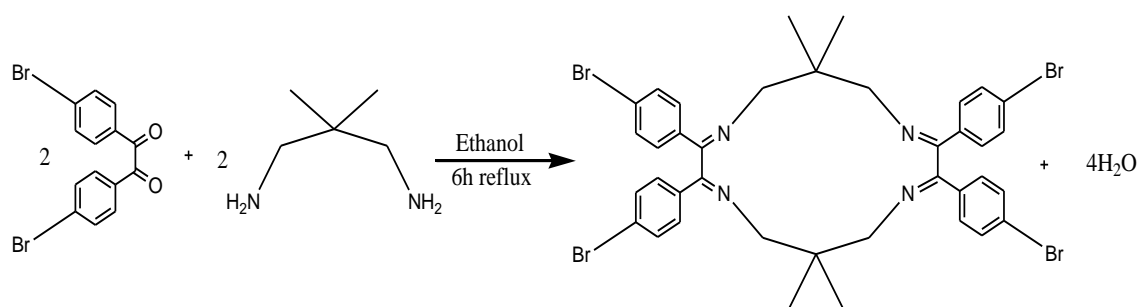
شکل ۳-۲۷ طیف UV کمپلکس Cd-L¹

در این مورد نیز براساس داده‌های هدایت سنجی و طیف بینی IR، فرمول کمپلکس بصورت [Cd(L¹)(CH₃COO)₂] می‌باشد که در آن لیگاند L¹ بصورت چهاردندانه از طریق اتم‌های نیتروژن ایمنی در اطراف یون Cd(II) کئوردینه می‌گردد.

۴-۳ بررسی و شناسایی لیگاند L^2

۱-۴-۳ واکنش تهیه لیگاند L^2

لیگاند L^2 از واکنش تراکمی ۴،۴'-دیبرومو بنزیل با ۲،۲-دیمتیل پروپیلن دی‌آمین با نسبت مولی ۱:۱ در حلال اتانول مطابق واکنش نشان داده شده در شکل ۳-۲۸ بدست می‌آید.



شکل ۳-۲۸ واکنش تهیه لیگاند L^2

۲-۴-۳ شواهد تشکیل لیگاند L^2

لیگاند L^2 بدست آمده با استفاده از تجزیه‌ی عنصری، طیف‌های IR، $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، UV-Vis مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. از جمله خواص فیزیکی L^2 با خواص فیزیکی مواد اولیه‌ای که از آن تهیه شده، متفاوت است. مثلاً دمای ذوب ۴،۴'-دیبرومو بنزیل در محدوده ۲۲۴ الی 226°C است در حالی که دمای ذوب L^2 در محدوده 318°C الی 320°C است. ۴،۴'-دیبرومو بنزیل جامد زرد رنگ ولی L^2 جامد شیری رنگ است. ۴،۴'-دیبرومو بنزیل در متانول نامحلول ولی L^2 در متانول گرم محلول است.

آنالیز عنصری لیگاند L^2

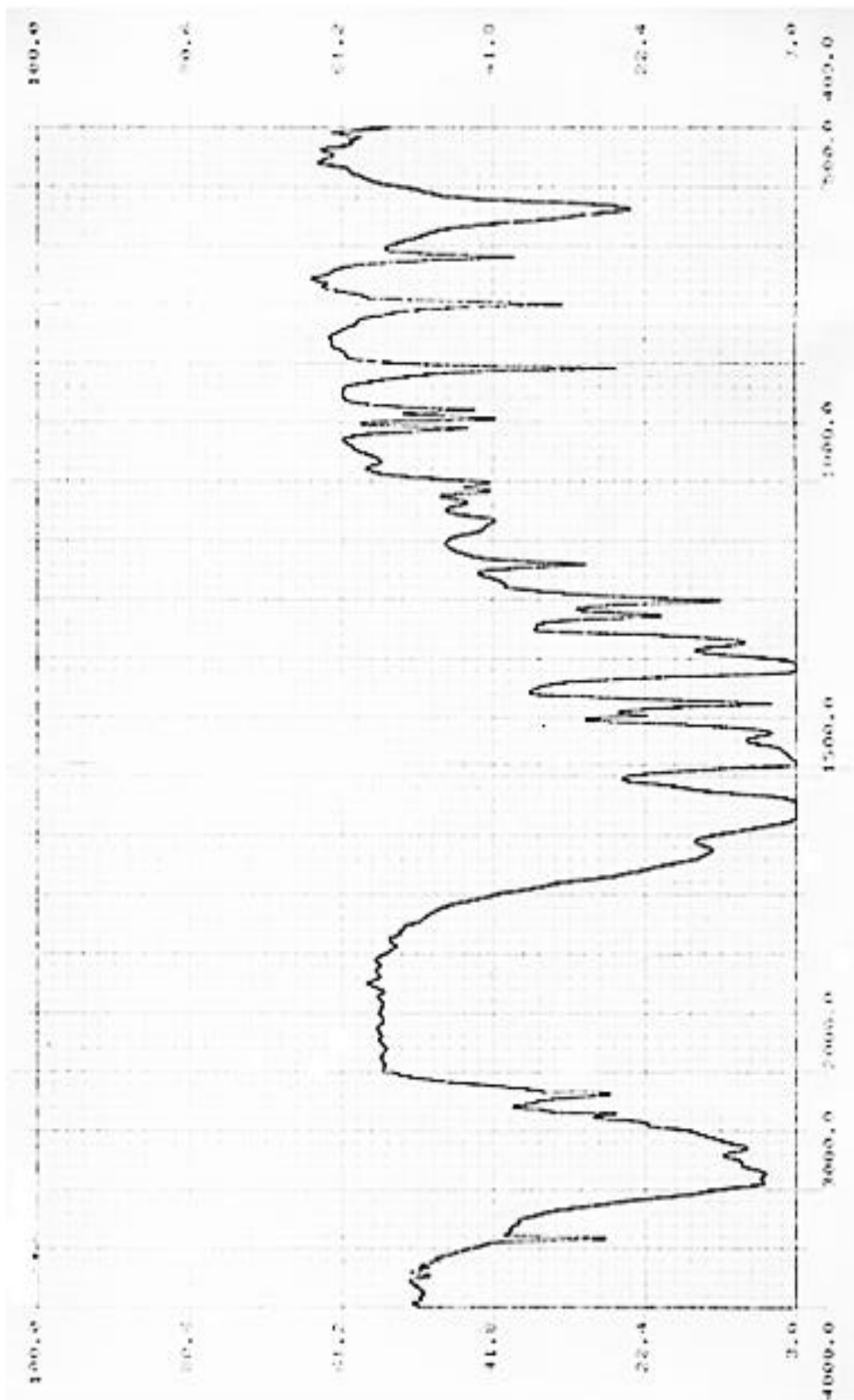
با توجه به نتایج حاصل از تجزیه‌ی عنصری لیگاند L^2 در جدول ۳-۲ نتیجه‌گیری می‌شود که مقادیر اندازه‌گیری شده بوسیله‌ی آزمایش‌های آنالیز عنصری به مقادیر محاسبه شده نزدیک است بنابراین فرمول مولکولی $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Br}_4\text{N}_4$ برای لیگاند L^2 پیشنهاد می‌گردد.

جدول ۲-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری لیگاند L²

نوع اتم درصد جرمی	C	H	N
مقدار اندازه گیری شده	٪ ۵۰/۷۰	٪ ۵/۱۸	٪ ۷/۰۹
مقدار محاسبه شده	٪ ۵۲/۵۶	٪ ۴/۱۵	٪ ۶/۴۵

طیف IR لیگاند L²

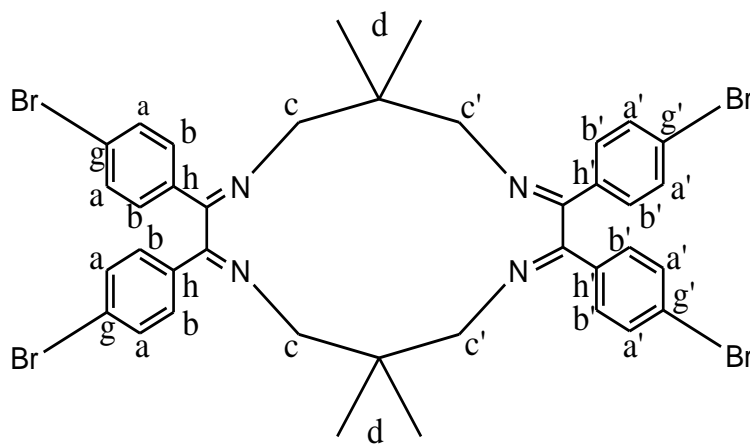
طیف IR لیگاند L² در شکل ۲۹-۳ نشان داده شده‌اند. از مقایسه طیف IR لیگاند با طیف IR ماده‌ی اولیه ۴،۴-دی‌برومو بنزیل در شکل ۲-۳ می‌توان نتیجه گرفت نوارهای جذبی در 2960 cm^{-1} و 2890 cm^{-1} مربوط به فرکانس‌های کششی گروه‌های -CH₂- می‌باشند [۱۵]. نوار جذبی 1705 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی گروه کربونیل در ماده‌ی اولیه در طیف لیگاند مشاهده نشده است و در عوض نوار جذبی 1625 cm^{-1} در آن ظاهر شده است که مربوط به فرکانس کششی پیوند C=N است [۷۶]. نوار جذبی در 1580 الی 1590 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه C=C روی حلقه بنزن است [۴۳، ۱۵]. نوار جذبی 700 cm^{-1} در لیگاند مربوط به فرکانس کششی C-Br و نوار جذبی در 1480 cm^{-1} مربوط به گروه -CH₃ است [۸۲، ۷۶]. حذف نوار 1705 cm^{-1} گروه C=O و مشاهده‌ی نوارهای 1625 cm^{-1} مربوط به گروه‌های C=N به خوبی تشکیل لیگاند L² را تأیید می‌کند.



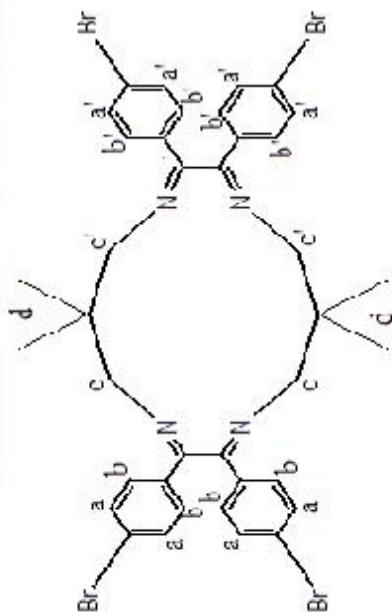
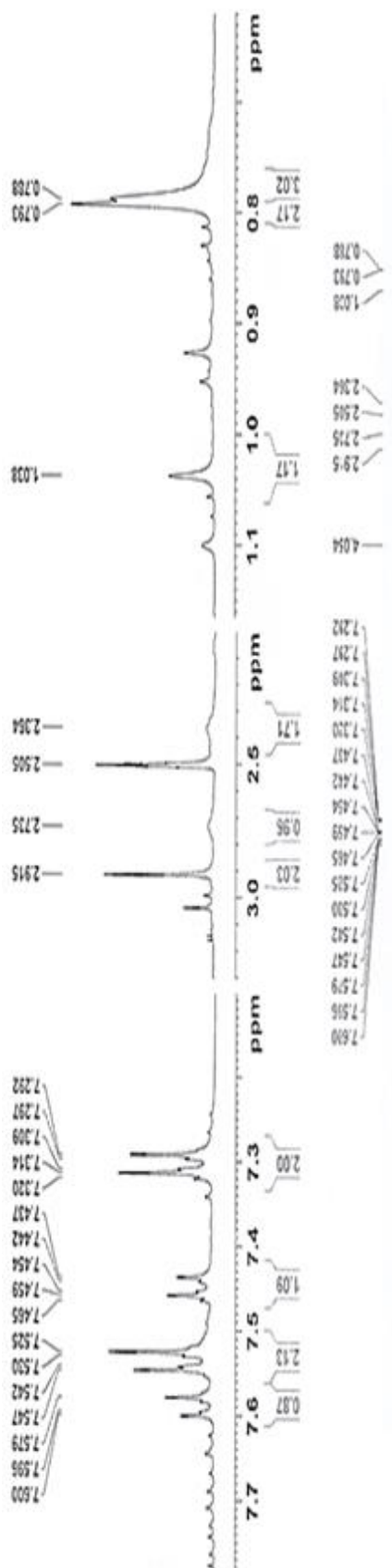
شکل ۲۹-۳ طیف IR لیگاند L^2

طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند L^2

انواع پروتون‌های موجود در لیگاند L^2 در شکل ۳-۳۰ و طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند L^2 در شکل ۳۱-۳ نشان داده شده است. پیک‌های چند تایی در محدوده‌ی $7/7 - 7/2$ ppm به پروتون‌های حلقه بنزن (پروتون‌های a و b) نسبت داده می‌شوند. پیک‌های چندتایی در محدوده‌ی $3 - 2/3$ ppm مربوط به پروتون‌های از نوع c و در نهایت پروتون‌های در محدوده‌ی $1/1 - 0/7$ ppm مربوط به پروتون‌های از نوع d می‌باشند [۱۵، ۴۳، ۷۷].



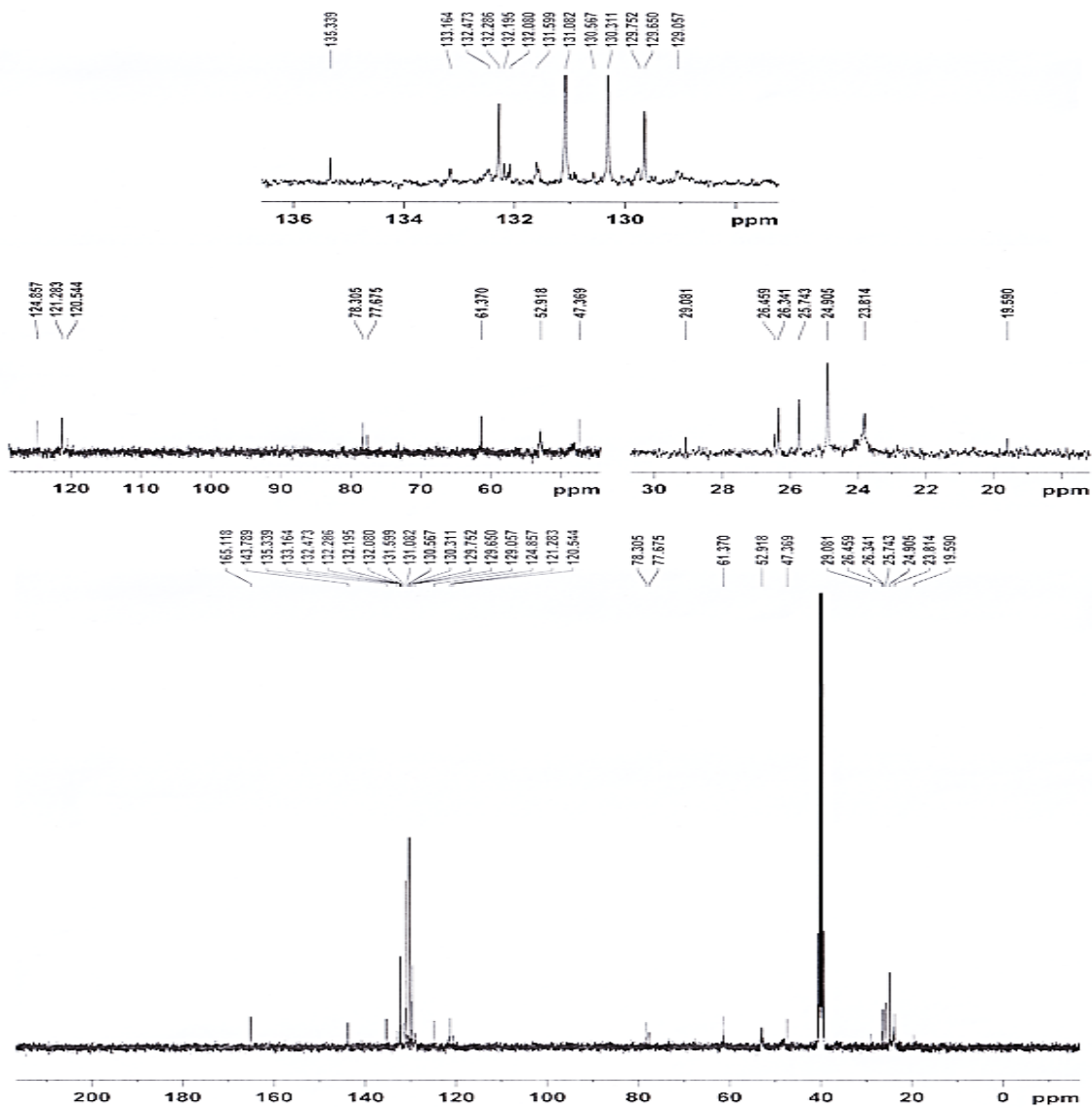
شکل ۳-۳۰ انواع پروتون‌ها و کربن‌ها در طیف‌های NMR لیگاند L^2



شکل ۳-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند L^2

طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند L^2

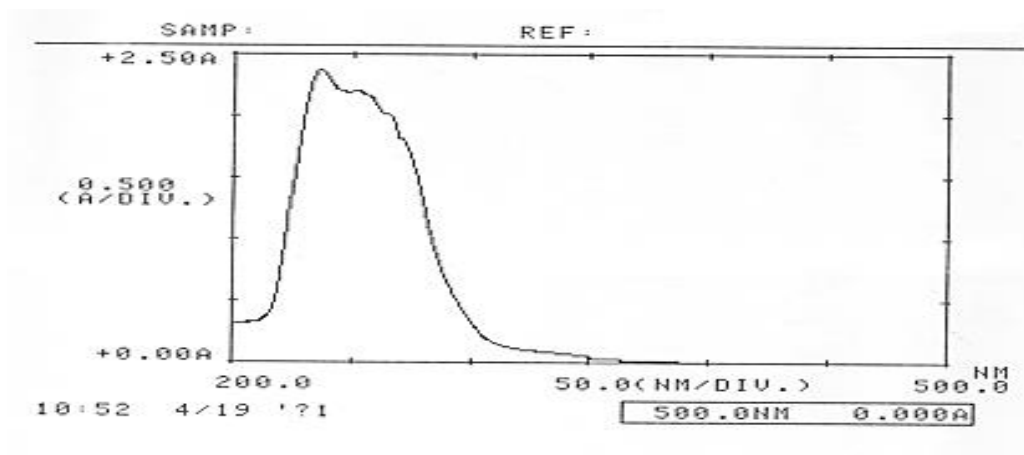
طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند L^2 در شکل ۳-۳۲ نشان داده شده است. طیف مشاهده شده با انواع کربن موجود در لیگاند مطابقت دارد. پیک $165/12$ ppm مربوط به کربن گروه C=N و پیک‌های در محدوده 120 الی 144 ppm مربوط به کربن‌های حلقه آروماتیکی هستند. پیک‌های 47 الی 53 ppm مربوط به کربن گروه‌های $-\text{CH}_2-$ شامل $52/918$ ppm و $47/369$ ppm مربوط به C_c و پیک‌های در $19/59$ الی $29/1$ ppm مربوط به گروه‌های متیل هستند. [۱۵، ۴۳، ۷۷].



شکل ۳-۳۲ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند L^2

طیف UV-Vis لیگاند L²

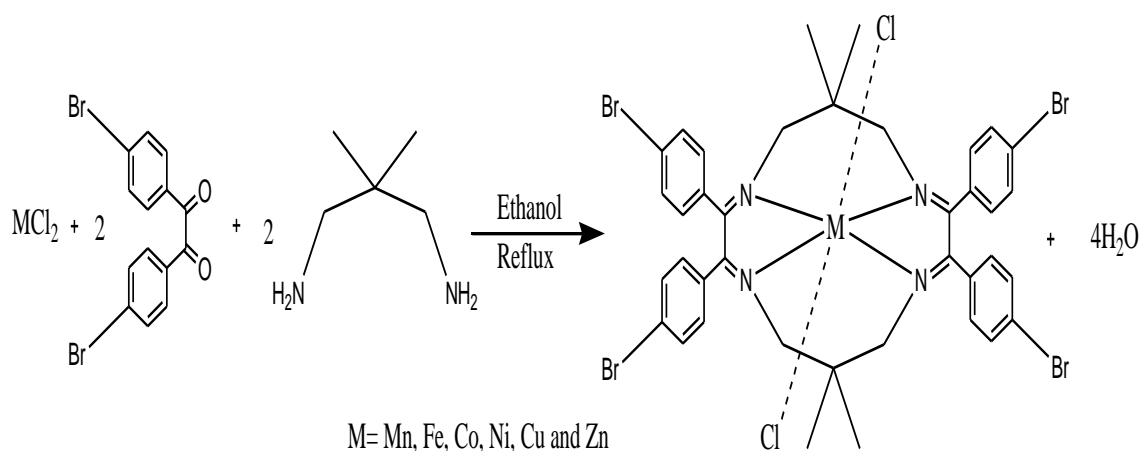
طیف UV-Vis لیگاند L² با غلظت ۰/۰۰۰۵ M در حلال CH₃OH ثبت گردید که طیف آن در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. نوارهای جذبی در ۲۳۶/۵ nm (۴۲۲۸۳ cm⁻¹) و در ۲۵۱ nm (۳۹۸۴۱ cm⁻¹) به ترتیب با ضرایب جذب مولی ۲۳۷۱۰ M⁻¹.cm⁻¹ و ۲۲۰۵۰ M⁻¹.cm⁻¹ با توجه به شدت بالای آنها به انتقالات درون لیگاندی با جهش $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه غیر اشباعی و نوارهای جذبی در ۲۶۴/۵ nm (۳۷۸۰۷ cm⁻¹) و ۲۷۱ nm (۳۶۹۰۰ cm⁻¹) به ترتیب با ضریب جذب مولی ۲۰۱۳۰ M⁻¹.cm⁻¹ و ۱۸۰۹۰ M⁻¹.cm⁻¹ با توجه به شدت بالای آنها به انتقالات با جهش $n \rightarrow \pi^*$ گروه C=N موجود در لیگاند نسبت داده می‌شوند [۱۵، ۷۷، ۸۰، ۸۱].



شکل ۳-۳ طیف UV-Vis لیگاند L² در حلال CH₃OH

۳-۵ بررسی و شناسایی کمپلکس‌های لیگاند L^2 با فلزات واسطه

از واکنش تراکم هم‌زمانی نمک‌های فلزی با ۴'۴-دی‌برومو بنزیل و ۲'۲-دی‌متیل پروپیلن دی‌آمین مطابق واکنش نشان داده شده در شکل ۳-۳۴ کمپلکس‌های باز شیف مختلف سنتز شدند. این کمپلکس‌ها با روش‌های هدایت سنجی، طیف بینی IR و UV-Vis و ICP و جذب اتمی شناسایی شدند. از نمک‌های فلزی دو ظرفیتی کلرید استفاده گردید.



شکل ۳-۳۴ واکنش تراکم هم‌زمانی تهیه کمپلکس‌های لیگاند L^2

۳-۵-۱ بررسی و شناسایی کمپلکس $Mn-L^2$

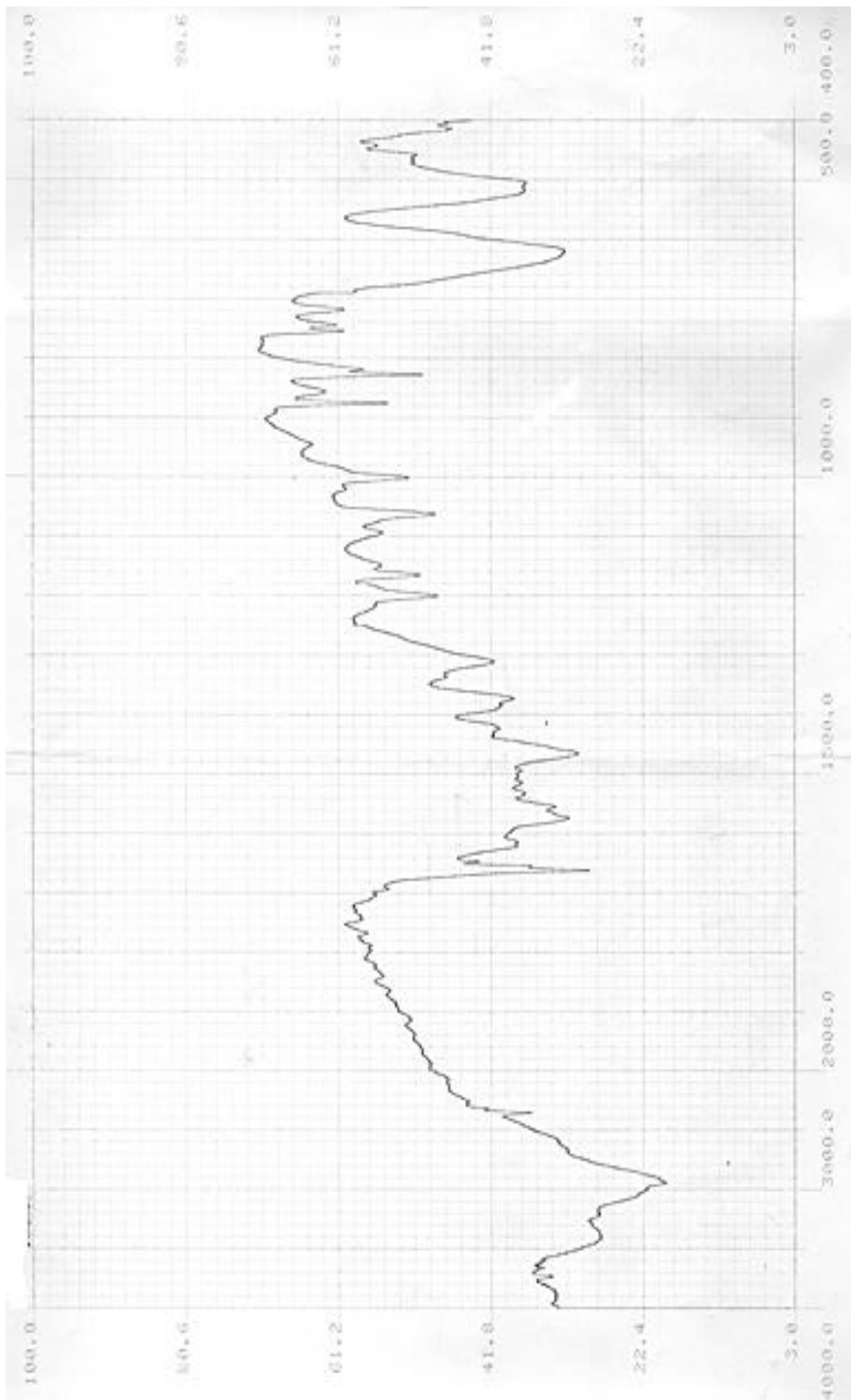
در تهیه این کمپلکس از نمک $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ استفاده شد. این کمپلکس قهوه‌ای رنگ بوده که در کلروفرم، متانول و آب نامحلول ولی DMSO داغ حل می‌شود.

هدایت سنجی کمپلکس $Mn-L^2$

هدایت مولی کمپلکس منگنز(II) با لیگاند L^2 در حلال متانول $168 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ بدست آمد که نشان‌دهنده‌ی وجود سه یون در محلول آن می‌باشد پس فرمول $[Mn(L^2)]Cl_2$ برای کمپلکس پیشنهاد می‌گردد.

طیف IR کمپلکس $Mn-L^2$

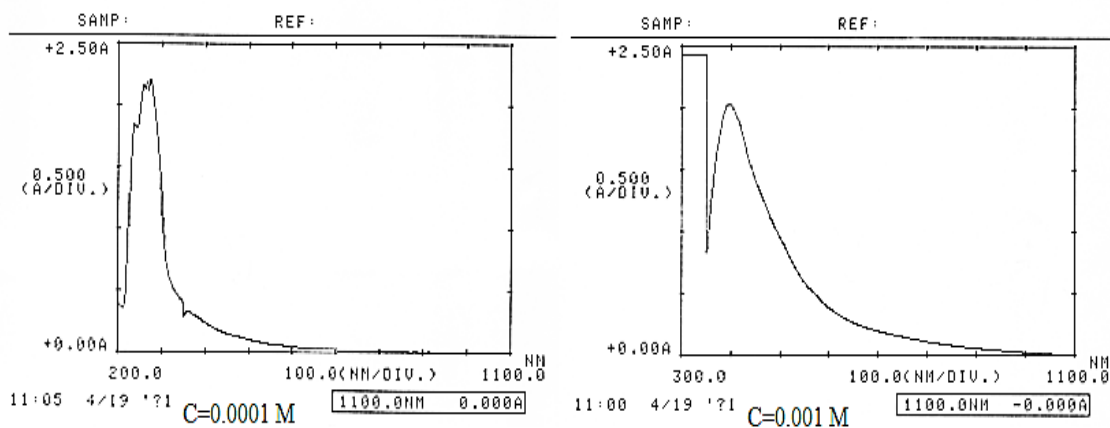
طیف IR کمپلکس در شکل ۳-۳۵ نشان داده شده است. نوارهای جذبی در 2960 cm^{-1} و 2880 cm^{-1} مربوط به فرکانس‌های کششی گروه $-CH_2-$ می‌باشند. مهم‌ترین نوار جذبی در 1615 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $C=N$ است در حالیکه در لیگاند این نوار جذبی در 1625 cm^{-1} مشاهده شده است و این جابجایی در فرکانس پایین‌تر دلیلی بر اتصال $C=N$ به یون فلزی در تشکیل کمپلکس است. نوار جذبی در 1565 الی 1580 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه $C=C$ روی حلقه بنزن است. نوارهای جذبی 750 و 720 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی حلقه آروماتیک و فرکانس کششی $C-Br$ و نوار جذبی در 1465 cm^{-1} مربوط به گروه $-CH_3$ هستند که مقادیر آن‌ها نسبت به لیگاند تغییر نکرده است و این رفتار دلیلی بر عدم دخالت آن‌ها در تشکیل پیوند کئوردینانسی در کمپلکس است [۷۶, ۸۲]. نوار جذبی جدید در 520 cm^{-1} در کمپلکس را می‌توان به پیوند $Mn-N$ نسبت داد [۱۵, ۴۳].



شکل ۳-۳۵ طیف IR کمپلکس Mn-L²

طیف UV-Vis کمپلکس $Mn-L^2$

طیف UV-Vis کمپلکس $Mn-L^2$ با غلظت ۰/۰۰۱ مولار در حلال CH_3OH ثبت گردید که در شکل ۳-۳۶ نشان داده شده است. نوارهای جذبی پایین تر از ۳۰۰ nm مشابه لیگاند L^2 با شدت بالا مربوط به جهش‌های درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و نوار جذبی در ۳۹۷ nm (25189 cm^{-1}) با ضریب جذب $2035\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ مربوط به جهش‌های درون لیگاندی $n \rightarrow \pi^*$ هستند. هیچ جهش میدان لیگاندی از نوع $d \rightarrow d$ برای این کمپلکس مشاهده نشده، که دلیلی بر ساختار هشت وجهی در اطراف آن است [۷۷، ۴۳، ۱۵].



شکل ۳-۳۶ طیف UV-Vis کمپلکس $Mn-L^2$

براساس شواهد بیان شده و بررسی‌های طیفی بینی UV-Vis و هدایت سنجی فرمول مولکولی کمپلکس بصورت $[Mn(L^2)]Cl_2$ با ساختار هشت وجهی می‌باشد که در آن دو یون کلرید در قشر کئوردیناسیون خارجی یون فلزی قرار دارد. با توجه به داده‌های طیف IR و UV-Vis لیگاند L^2 بصورت چهاردندانه از سوی اتم‌های نیتروژن ایمینی به یون فلزی متصل می‌شود [۷۷، ۸۳].

۲-۵-۳ بررسی و شناسایی کمپلکس Fe-L²

در تهیه این کمپلکس از نمک FeCl₂.4H₂O استفاده شد. این کمپلکس قهوه‌ای پر رنگ بوده که در متانول و آب نامحلول ولی در کلروفرم و DMSO داغ حل می‌شود.

هدایت سنجی کمپلکس Fe-L²

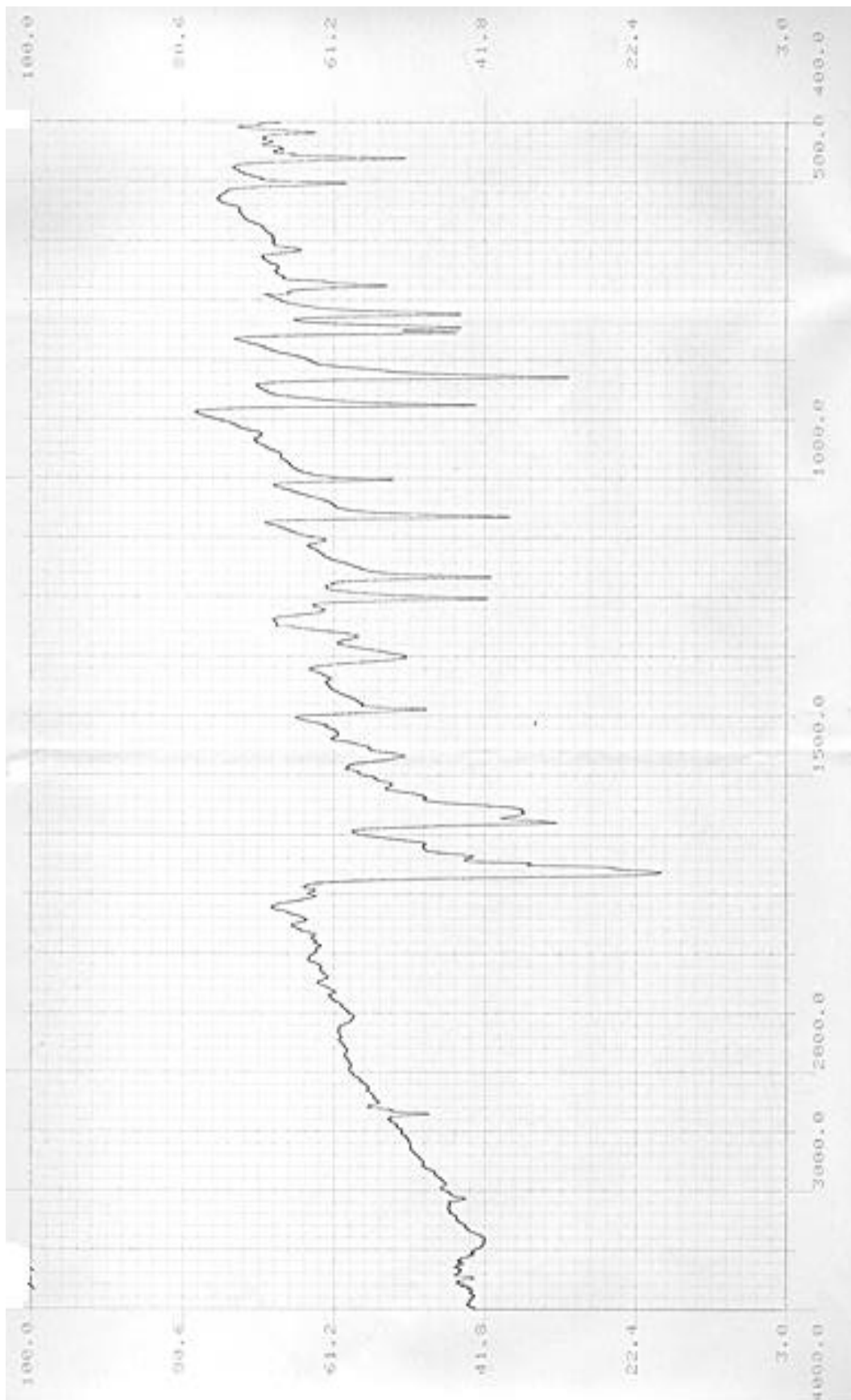
هدایت مولی محلول کمپلکس آهن(II) با لیگاند L² در DMSO، $2.1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ بدست آمد که نشان‌دهنده‌ی عدم وجود یون در محلول آن می‌باشد پس فرمول [Fe(L²)Cl₂] برای کمپلکس پیشنهاد می‌گردد.

داده‌های ICP کمپلکس Fe-L²

نتایج حاصل از ICP نشان می‌دهد مقدار درصد جرمی فلز اندازه‌گیری شده از طریق تجربی (Fe = ۵/۹٪) با مقدار محاسبه شده (Fe = ۵/۶۱٪) مطابقت دارد و فرمول [Fe(L²)Cl₂] تأیید می‌شود.

طیف IR کمپلکس Fe-L²

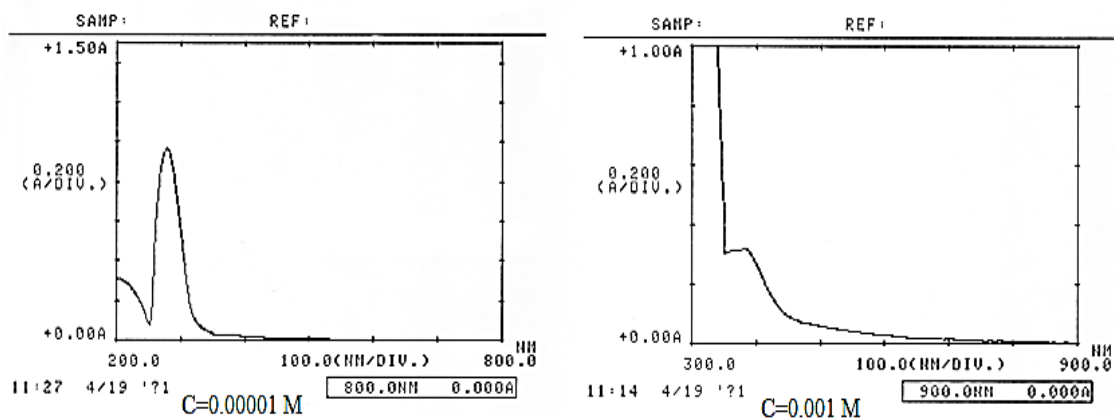
طیف IR کمپلکس در شکل ۳-۳۷ نشان داده شده است. نوار جذبی در 1618 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C=N است که نسبت به لیگاند در فرکانس پایین‌تر ظاهر شده و نشان‌دهنده‌ی اتصال نیتروژن آزومتین به یون Fe(II) در تشکیل کمپلکس Fe(II)-L² است. نوار جذبی در 1565 cm^{-1} ارتعاش کششی پیوند دوگانه C=C روی حلقه بنزن است. نوارهای جذبی 725 cm^{-1} و 755 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی حلقه آروماتیک و فرکانس کششی C-Br و نوار جذبی در 1470 cm^{-1} مربوط به گروه -CH₃ هستند که مقادیر آنها نسبت به لیگاند تغییر نکرده است و این دلیلی بر عدم دخالت آنها در تشکیل پیوند کئوردینانسی در کمپلکس است [۷۶، ۸۲]. و نوار جذبی جدید در 505 cm^{-1} در کمپلکس مربوط به اتصال Fe-N از سوی نیتروژن گروه آزومتین است [۱۵، ۴۳].



شکل ۳۷-۳ طیف IR کمپلکس Fe-L²

طیف UV-Vis کمپلکس Fe-L²

طیف UV-Vis کمپلکس Fe-L² با غلظت‌های ۰/۰۰۱ مولار و ۰/۰۰۰۰۱ مولار در حلال DMSO ثبت گردید که در شکل ۳-۳۸ نشان داده شده است. در این طیف الکترونی نوار جذبی ۲۷۹nm (۳۵۸۴۲ cm⁻¹) با ضریب جذب مولی ۹۶۵۰۰ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ سیستم حلقه غیر اشباع و نوار جذبی ۳۸۴ nm (۲۷۴۷۲ cm⁻¹) با ضریب جذب مولی ۳۲۰ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش میدان لیگاندی d → d برای ساختار هشت وجهی Fe(II) از نوع $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ است [۷۷، ۴۳، ۱۵].



شکل ۳-۳۸ طیف UV-Vis کمپلکس Fe-L²

براساس شواهد بیان شده و بررسی‌های ICP طیفی بینی UV-Vis و هدایت سنجی فرمول مولکولی کمپلکس بصورت [Fe(L²)Cl₂] می‌باشد که در آن دو یون کلرید در قشر کئوردیناسیون داخلی یون فلزی قرار دارد. از طرفی با توجه به داده‌های طیف IR، لیگاند L² بصورت چهاردندانه از سوی اتم‌های نیتروژن ایمینی به یون فلزی متصل می‌شود. رعایت ساختار هشت وجهی متناسب با داده‌های طیفی UV-Vis، لازم است که دو یون کلرید در بالا و پایین صفحه‌ی متشکل از لیگاند L¹، به Fe²⁺ متصل گردند.

۳-۵-۳ بررسی و شناسایی کمپلکس Co-L^2

در تهیه این کمپلکس از نمک $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ استفاده شد. این کمپلکس سبز رنگ بوده که در متانول داغ، آب داغ، کلروفرم داغ و DMSO داغ حل می‌شود.

هدایت سنجی کمپلکس Co-L^2

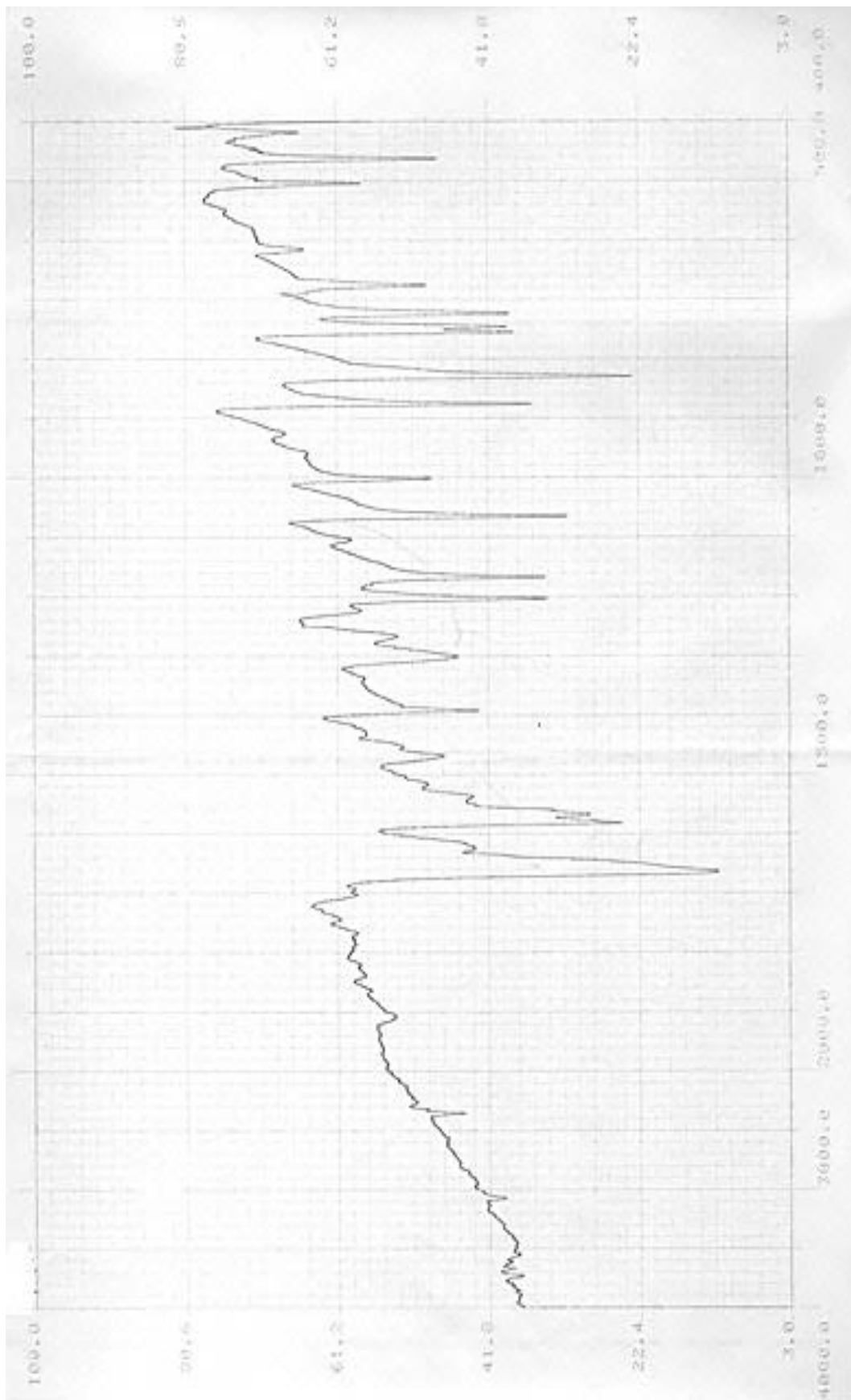
هدایت مولی محلول کمپلکس کبالت(II) با لیگاند L^2 در کلروفرم $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \Omega^{-1}$ بدست آمد که نشان‌دهنده‌ی عدم وجود یون در محلول آن می‌باشد پس فرمول $[\text{Co}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ برای کمپلکس پیشنهاد می‌گردد.

داده‌های ICP کمپلکس Co-L^2

نتایج حاصل از ICP نشان می‌دهد مقدار درصد جرمی فلز اندازه گیری شده از طریق تجربی $(\text{Co} = 5/1\%)$ با مقدار محاسبه شده $(\text{CO} = 5/9\%)$ مطابقت دارد و فرمول $[\text{Co}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ تأیید می‌شود.

طیف IR کمپلکس Co-L^2

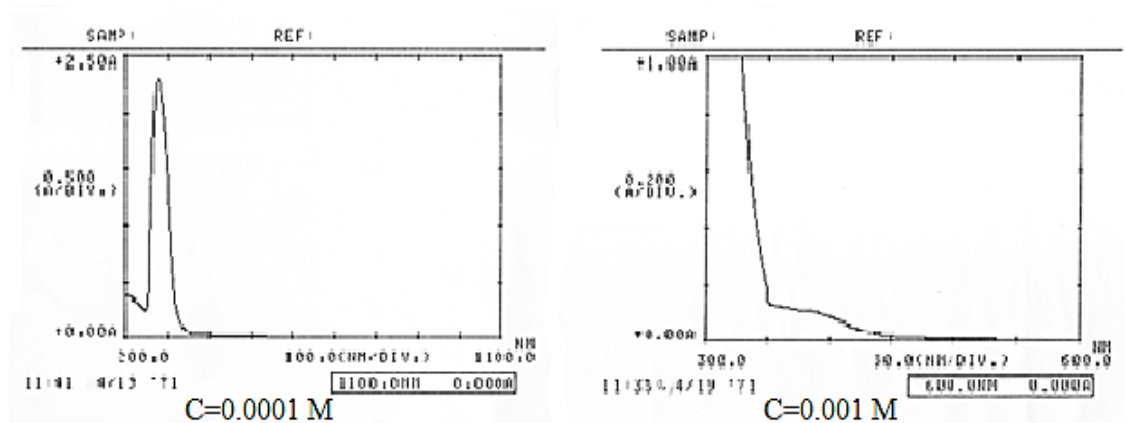
طیف IR کمپلکس در شکل ۳-۳۹ نشان داده شده است. نوار جذبی در 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $\text{C}=\text{N}$ است که نسبت به لیگاند در فرکانس پایین‌تر ظاهر شده و نشان دهنده‌ی اتصال نیتروژن آزومتین به یون $\text{Co}(\text{II})$ در تشکیل کمپلکس $\text{Co}(\text{II})-\text{L}^2$ است. نوار جذبی در 1565 cm^{-1} الی 1580 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه $\text{C}=\text{C}$ روی حلقه بنزن است. نوارهای جذبی 745 cm^{-1} و 725 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی حلقه آروماتیک و فرکانس کششی $\text{C}-\text{Br}$ و نوار جذبی در 1465 cm^{-1} مربوط به گروه $-\text{CH}_3$ هستند که مقادیر آنها نسبت به لیگاند تغییر نکرده است و این دلیلی بر عدم دخالت آنها در تشکیل پیوند کئوردینانسی در کمپلکس است [۷۶، ۸۲]. و نوار جذبی جدید در 505 cm^{-1} در کمپلکس مربوط به اتصال $\text{Co}-\text{N}$ از سوی نیتروژن گروه ایمین است [۱۵، ۴۳].



شکل ۳-۳۹ طیف IR کمپلکس Co-L²

طیف UV-Vis کمپلکس Co-L²

طیف UV-Vis کمپلکس Co-L² با غلظت‌های ۰/۰۰۱ مولار و ۰/۰۰۰۱ مولار در حلال DMSO ثبت گردید که در شکل ۳-۴۰ نشان داده شده است. در این طیف الکترونی نوار جذبی ۲۷۷ nm (۳۶۱۰۱ cm⁻¹) با ضریب جذب مولی ۲۲۹۱۰ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش الکترونی درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و نوار جذبی ۳۸۰ nm (۲۶۳۱۶ cm⁻¹) با ضریب جذب ۱۱۱ M⁻¹.cm⁻¹ مربوط به جهش میدان لیگاندی $d \rightarrow d$ از نوع ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ است [۱۵، ۴۳].



شکل ۳-۴۰ طیف UV-Vis کمپلکس Co-L²

در این مورد نیز براساس داده‌های ICP، هدایت سنجی و طیف بینی IR، فرمول کمپلکس بصورت [Co(L²)Cl₂] می‌باشد که در آن لیگاند L² بصورت چهاردندانه از طریق اتم‌های نیتروژن ایمنی به همراه دو یون کلرید ساختار هشت وجهی را در اطراف یون Co(II) به وجود می‌آورند.

۳-۵-۴ بررسی و شناسایی کمپلکس $Ni-L^2$

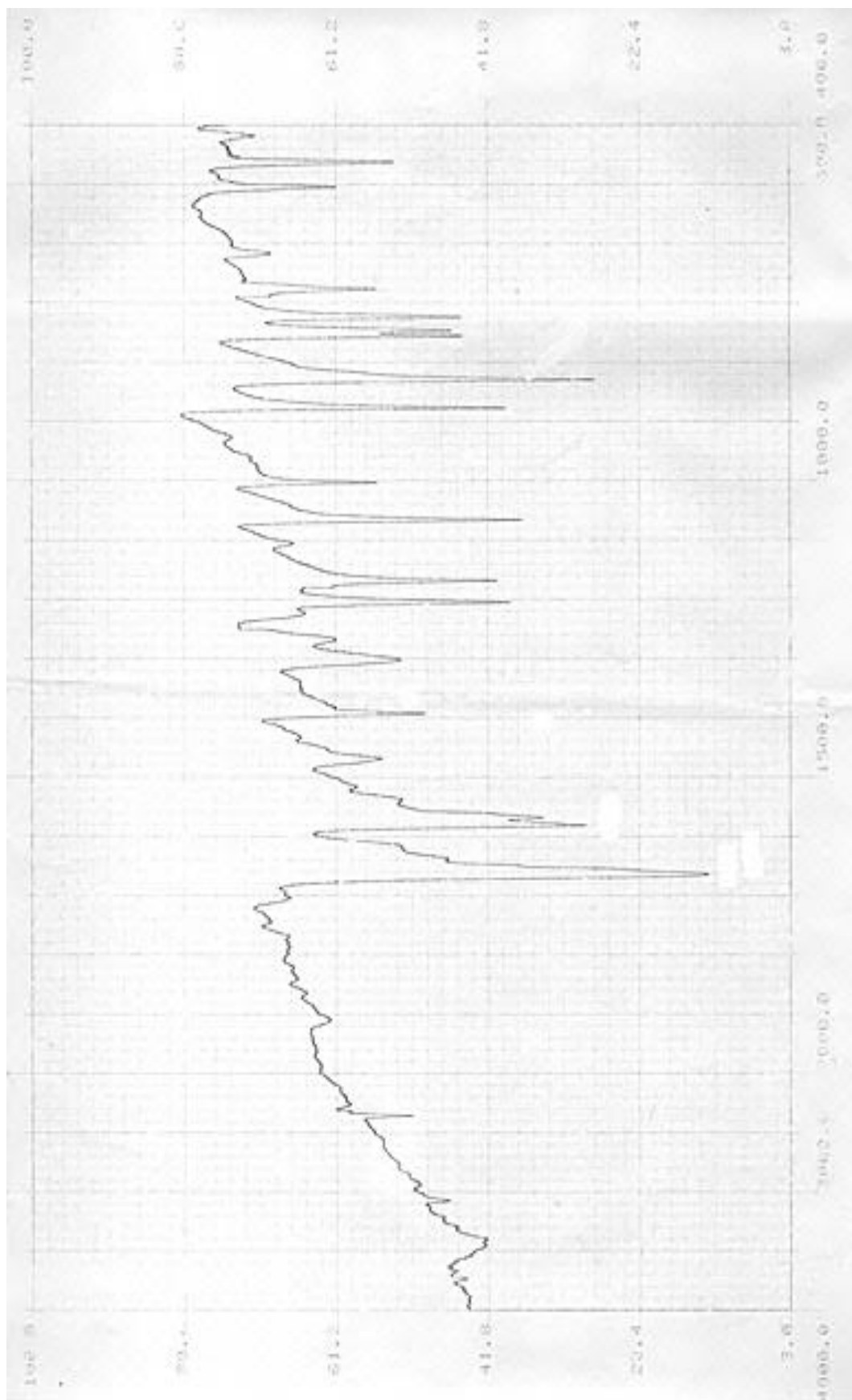
در تهیه این کمپلکس از نمک $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ استفاده شد. این کمپلکس سبز پسته‌ای رنگ بوده که در آب نامحلول ولی در متانول داغ، کربن تتراکلرید، کلروفرم و DMSO داغ حل می‌شود.

هدایت سنجی کمپلکس $Ni-L^2$

هدایت مولی محلول کمپلکس نیکل (II) با لیگاند L^2 در کلروفرم $3/4 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ بدست آمد که نشان‌دهنده‌ی عدم وجود یون در محلول آن می‌باشد پس فرمول $[Ni(L^2)Cl_2]$ برای کمپلکس پیشنهاد می‌گردد.

طیف IR کمپلکس $Ni-L^2$

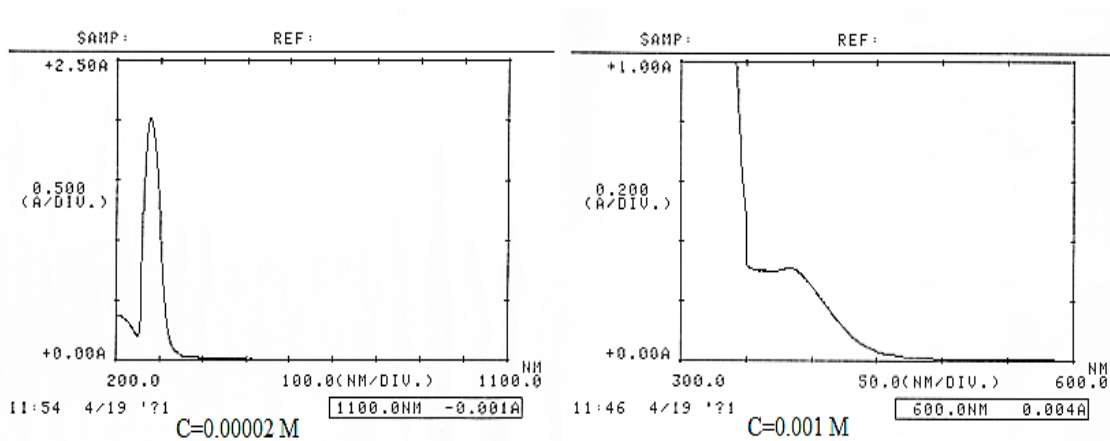
طیف IR کمپلکس در شکل ۳-۴۱ نشان داده شده است. نوار جذبی در 1618 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $C=N$ است که نسبت به لیگاند در فرکانس بالاتر ظاهر شده و نشان‌دهنده‌ی اتصال نیتروژن ایمن به یون $Ni(II)$ در تشکیل کمپلکس است. نوار جذبی در 1565 الی 1580 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه $C=C$ روی حلقه بنزن است. نوارهای جذبی 755 و 725 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی حلقه آروماتیک و فرکانس کششی $C-Br$ و نوار جذبی در 1465 cm^{-1} مربوط به گروه $-CH_3$ هستند که مقادیر آن‌ها نسبت به لیگاند تغییر نکرده است و این رفتار دلیلی بر عدم دخالت آن‌ها در تشکیل پیوند کئوردینانسی در کمپلکس است [۷۶، ۸۲]. و نوار جذبی جدید در 505 cm^{-1} در کمپلکس مربوط به اتصال $Ni-N$ از سوی نیتروژن گروه آزومتین است [۱۵، ۴۳].



شکل ۴۱-۳ طیف IR کمپلکس Ni-L²

طیف UV-Vis کمپلکس Ni-L²

طیف UV-Vis کمپلکس Ni-L¹ با غلظت‌های ۰/۰۰۱ مولار و ۰/۰۰۰۰۲ مولار در حلال DMSO ثبت گردید که در شکل ۳-۴۲ نشان داده شده است. در این طیف الکترونی نوار جذبی ۲۷۷nm (36101 cm^{-1}) با ضریب جذب $101000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ مربوط به جهش الکترونی درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و نوار جذبی ۳۸۳ nm (26107 cm^{-1}) با ضریب جذب $210 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ مربوط به جهش میدان لیگاندی از نوع $d \rightarrow d$ است [۴۳، ۱۵].



شکل ۳-۴۲ طیف UV-Vis کمپلکس Ni-L²

در این مورد نیز براساس داده‌های هدایت سنجی و طیف بینی IR، فرمول کمپلکس بصورت $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ می‌باشد که در آن لیگاند L^2 بصورت چهاردندانه از طریق اتم‌های نیتروژن ایمینی در اطراف یون Ni(II) کئوردینه می‌گردد.

۳-۵-۵ بررسی و شناسایی کمپلکس $Cu-L^2$

در تهیه این کمپلکس از نمک $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ استفاده شد. این کمپلکس آبی کم رنگ بوده که در آب و متانول نامحلول ولی در کلروفرم و DMSO داغ حل می‌شود.

هدایت سنجی کمپلکس $Cu-L^2$

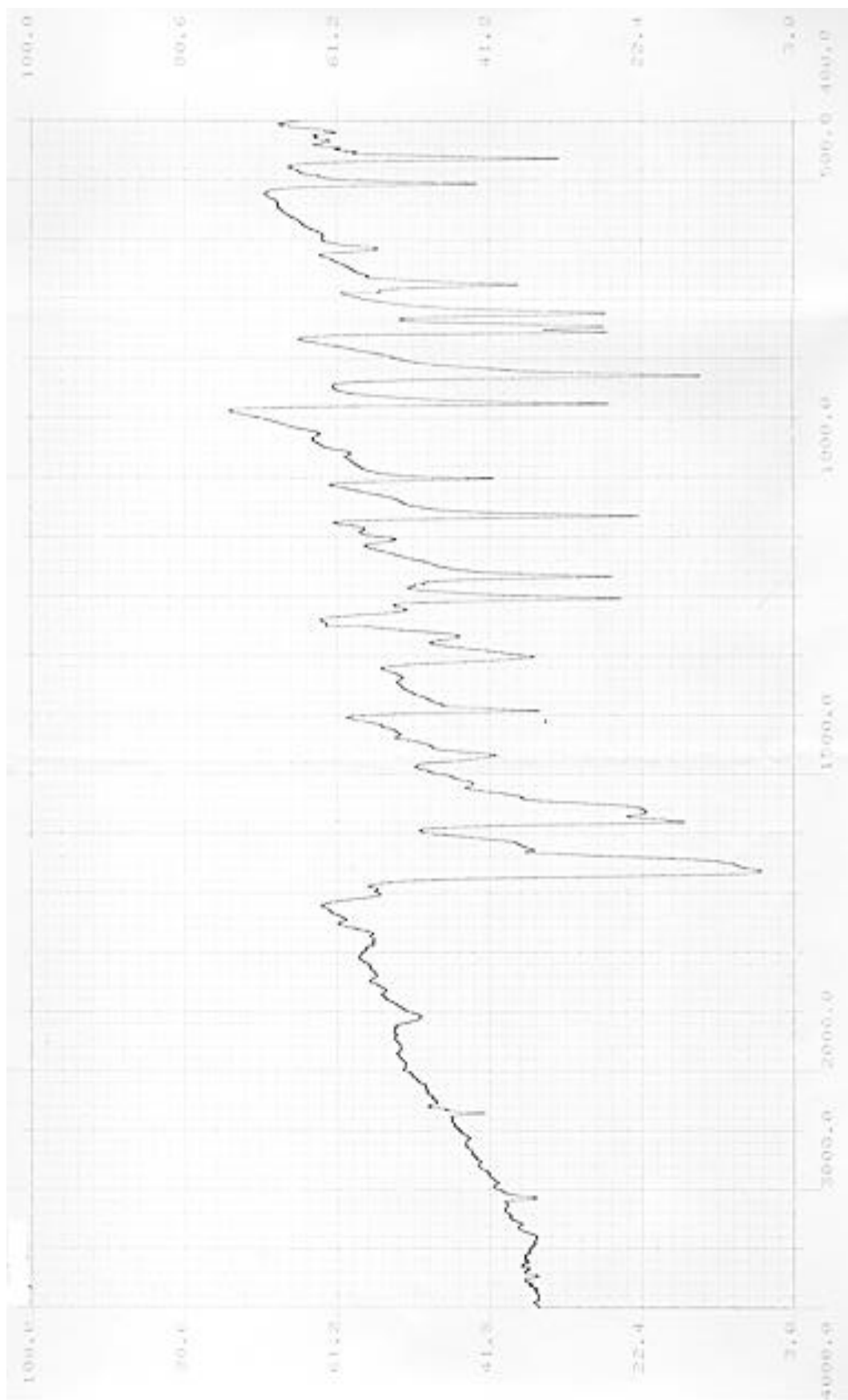
هدایت مولی محلول کمپلکس مس(II) با لیگاند L^2 در کلروفرم $1/6 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ بدست آمد که نشان‌دهنده‌ی عدم وجود یون در محلول آن می‌باشد پس فرمول $[Cu(L^2)Cl_2]$ برای کمپلکس پیشنهاد می‌گردد.

داده‌های ICP کمپلکس $Cu-L^2$

نتایج حاصل از ICP نشان می‌دهد مقدار درصد جرمی فلز اندازه‌گیری شده از طریق تجربی ($Cu = 5/8\%$) با مقدار محاسبه شده ($Cu = 6/34\%$) مطابقت دارد و فرمول $[Cu(L^2)Cl_2]$ تأیید می‌شود.

طیف IR کمپلکس $Cu-L^2$

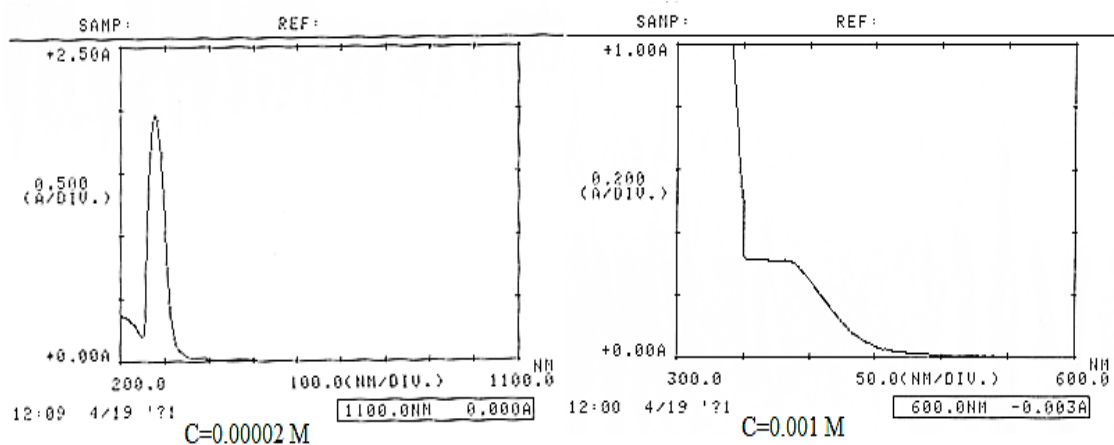
طیف IR کمپلکس در شکل ۳-۴۳ نشان داده شده است. نوار جذبی در 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $C=N$ است که نسبت به لیگاند در فرکانس بالاتر ظاهر شده و نشان‌دهنده‌ی اتصال نیتروژن ایمین به یون $Cu(II)$ در تشکیل کمپلکس است. نوار جذبی در 1565 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه $C=C$ روی حلقه بنزن است. نوارهای جذبی 755 cm^{-1} و 725 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی حلقه آروماتیک و فرکانس کششی $C-Br$ و نوار جذبی در 1470 cm^{-1} مربوط به گروه $-CH_3$ هستند که مقادیر آن‌ها نسبت به لیگاند تغییر نکرده است و این دلیلی بر عدم دخالت آن‌ها در تشکیل پیوند کئوردینانسی در کمپلکس است [۷۶، ۸۲]. و نوار جذبی جدید در 505 cm^{-1} در کمپلکس مربوط به اتصال $Cu-N$ از سوی نیتروژن گروه آزومتین است [۱۵، ۴۳].



شکل ۴۳-۳ طیف IR کمپلکس Cu-L²

طیف UV-Vis کمپلکس Cu-L²

طیف UV-Vis کمپلکس Cu-L² با غلظت‌های ۰/۰۰۰۰۲ مولار و ۰/۰۰۱ مولار در حلال DMSO ثبت گردید که در شکل ۳-۴۴ نشان داده شده است. در این طیف الکترونی نوار جذبی ۲۷۸ nm (35971 cm^{-1}) با ضریب جذب $97850 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ مربوط به انتقال بار و نوار جذبی ۳۸۱ nm (26247 cm^{-1}) با ضریب جذب $211 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ مربوط به جهش میدان لیگاندی d → d از نوع ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ است [۴۳، ۱۵].



شکل ۳-۴۴ طیف UV-Vis کمپلکس Cu-L²

در این مورد نیز براساس داده‌های ICP، هدایت سنجی و طیف بینی IR، فرمول کمپلکس بصورت $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ می‌باشد که در آن لیگاند L² بصورت چهاردندانه از طریق اتم‌های نیتروژن آزومتین در اطراف یون Cu(II) کئوردینه می‌گردد.

۳-۵-۶ بررسی و شناسایی کمپلکس $Zn-L^2$

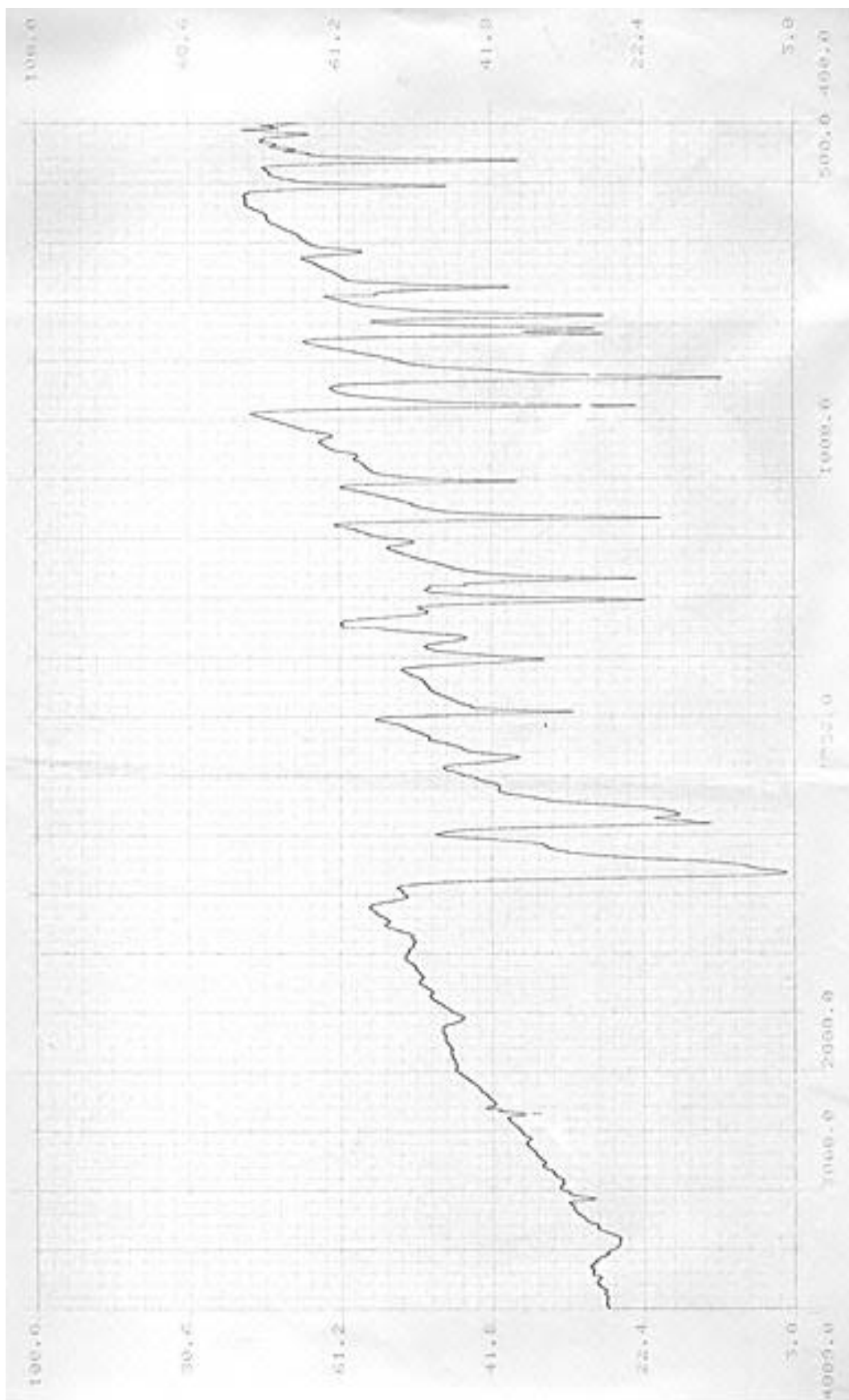
در تهیه این کمپلکس از نمک $ZnCl_2$ استفاده شد. این کمپلکس شیری رنگ بوده که در متانول نامحلول ولی در آب داغ، کلروفرم و DMSO داغ حل می‌شود.

هدایت سنجی کمپلکس $Zn-L^2$

هدایت مولی محلول کمپلکس روی (II) با لیگاند L^2 در کلروفرم $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \Omega^{-1}$ بدست آمد که نشان‌دهنده‌ی عدم وجود یون در محلول آن می‌باشد پس فرمول $[Zn(L^2)Cl_2]$ برای کمپلکس پیشنهاد می‌گردد.

طیف IR کمپلکس $Zn-L^2$

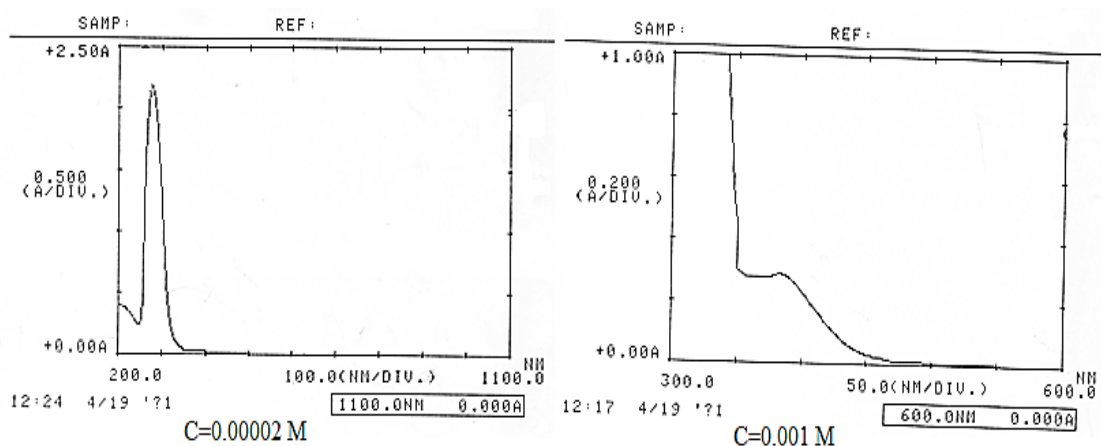
طیف IR کمپلکس در شکل ۳-۴۵ نشان داده شده است. نوار جذبی در 1618 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $C=N$ است که نسبت به لیگاند در فرکانس بالاتر ظاهر شده و نشان‌دهنده‌ی اتصال نیتروژن ایمن به یون $Zn(II)$ در تشکیل کمپلکس است. نوار جذبی در 1565 الی 1580 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه $C=C$ روی حلقه بنزن است. نوارهای جذبی 745 و 725 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی حلقه آروماتیک و فرکانس کششی $C-Br$ و نوار جذبی در 1472 cm^{-1} مربوط به گروه $-CH_3$ هستند که مقادیر آن‌ها نسبت به لیگاند تغییر نکرده است و این رفتار دلیلی بر عدم دخالت آن‌ها در تشکیل پیوند کئوردینانسی در کمپلکس است [۷۶، ۸۲]. و نوار جذبی جدید در 505 cm^{-1} در کمپلکس مربوط به اتصال $Zn-N$ از سوی نیتروژن گروه آزومتین است [۱۵، ۴۳].



شکل ۴۵-۳ طیف IR کمپلکس Zn-L²

طیف UV-Vis کمپلکس Zn-L²

طیف UV-Vis کمپلکس Zn-L² با غلظت‌های ۰/۰۰۰۰۲ مولار و ۰/۰۰۱ مولار در حلال DMSO ثبت گردید که در شکل ۳-۴۶ نشان داده شده است. در این طیف الکترونی نوار جذبی ۲۷۷ nm (36101 cm^{-1}) با ضریب جذب $109150 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ مربوط به انتقال بار و نوار جذبی ۳۸۳ nm (26107 cm^{-1}) با ضریب جذب $290 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ مربوط به جهش الکترونی درون لیگاندی $n \rightarrow \pi^*$ می‌باشد. همانطور که انتظار می‌رود هیچ گونه جهش میدان لیگاندی $d \rightarrow d$ در این کمپلکس مشاهده نشده است [۱۵، ۴۳، ۷۷].



شکل ۳-۴۶ طیف UV-Vis کمپلکس Zn-L²

در این مورد نیز براساس داده‌های هدایت سنجی و طیف بینی IR، فرمول کمپلکس بصورت $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ می‌باشد که در آن لیگاند L² بصورت چهاردندانه از طریق اتم‌های نیتروژن ایمینی در اطراف یون Zn(II) کئوردینه می‌گردد.

۳-۶ آینده نگری

- ۱- بررسی خواص بیولوژیکی لیگاندهای باز شیف حاصل و کمپلکس‌های آنها
- ۲- بررسی ویژگی‌های کاتالیزگری و جلوگیری از خوردگی و سایر خواص شیمیایی لیگاندها و کمپلکس‌های باز شیف حاصل
- ۳- سنتز و شناسایی دیگر لیگاندهای باز شیف مشابه از دی‌آمین‌های گوناگون و کمپلکس‌های آنها

مراجع

- [۱] سلیمانی الف. ۱۳۸۷، شیمی ترکیبات کئوردیناسیون، چاپ اول، نوآوران شریف، تهران. ص ۹، ۱۰ و ۱۷
- [2] V. Macho, M. Kralik, J. Hudec, J. Cingelova, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, 209, 69-73
- [۳] مردانی کیاسری ح. ر. ۱۳۸۵، پایان نامه ارشد، اکسیداسیون هیدروکربن‌ها و الکل‌ها توسط هیدروژن پراکسید با استفاده از کاتالیزور شیف باز چهاردندانه $Mn(III)$ ، دانشکده‌ی علوم پایه، دانشگاه مازندران-بابلسر
- [4] N. E. Borisova, M. D. Reshetova, Y. A. Ustynyuk, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 46-79
- [۵] گلبداغی ر. ۱۳۸۸، رساله دکتری، سنتز و شناسائی تعدادی از کمپلکس‌های فلزی بزرگ حلقه و بزرگ غیرحلقه‌ای مشتق شده از برخی لیگاندهای سه پایه‌ای حاوی گروه‌های پیرن، آمین و کربوکسیلات، دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه بوعلی سینا همدان
- [6] K.C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1420-1450
- [۷] صالح‌زاده ص. ۱۳۷۴، پایان‌نامه ارشد، سنتز کمپلکس‌های باز شیف چنددندانه تعدادی از فلزهای واسطه سری اول، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا همدان
- [8] J. Chakraborty, B. Samanta, G. Pilet, S. Mitra, *Struct. Chem.* **2006**, 17, 585-593
- [9] M. J. MacLachlan, *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 873-888
- [10] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 410-421
- [11] M. R. Bermejo, A. M. Gonzalez, M. Fondo, A. G.-D. M. Maneiro, J. Sanmartin, O. L. Hoyos, M. Watkinson, *New J. Chem.* **2000**, 24, 235-241
- [12] H. J. Yang, W. H. Sun, Z. L. Li, Z. Ma, *Chin. Chem. Lett.* **2002**, 13, 3-6
- [13] K. B. Gudasi, M. S. Patil, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy, S. A. Patil, *Transition Met. Chem.* **2006**, 31, 580-585
- [14] C. M. da Silva, D. L. da Silva, L. V. Modolo, R. B. Alves, M. A. de Resende, C. V. B. Martins, A. de Fatima, *J. Adv. Res.* **2011**, 2, 1-8
- [15] S. Khan, S. A. A. Nami, K. S. Siddiqi, *Spectrochimica Acta A* **2007**, 68, 269-274
- [16] G. G. Muccioli, J. H. Poupaert, J. Wouters, B. Norberg, W. Poppitz, G. K. E. Scribad, D. M. Lamberta, *Tetrahedron* **2003**, 59, 1301-1307
- [17] M. S. Butt, Z. Akhter, M. Zafar-uz-Zaman, H. M. Siddiqi, *Colloid Polym. Sci.* **2008**, 286, 1455-1461
- [18] M. Asadia, M. Setoodeh Khah, *J. Iran Chem. Soc.* **2010**, 7, 875-882
- [19] Z. Shabazi, S. Dadfarnia, A. M. H. Shabani, A. A. Jafari, *J. Anal. Chem.* **2008**, 63, 446-450
- [20] N. Raman, R. Jeyamurugan, B. Rajkapoor, L. Mitu, *J. Iran. Chem. Soc.* **2010**, 7, 917-933
- [۲۱] مهدویان، م. ۱۳۸۹، پایان‌نامه ارشد، سنتز و شناسایی لیگاندهای سه پایه‌ای باز شیف حاوی گروه آزو و کمپلکس‌های مربوطه با برخی یون‌های فلزی، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

- [22] A. D. Garnovskii, A. S. Burlov, A. V. Metelitsa, I. G. Borodkina, K. A. Lysenko, S. O. Bezuglyi, E. D. Garnovskaya, E. V. Sennikova, G. S. Borodkin, D. A. Garnovskii, *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, *80*, 292–300
- [23] S. Sujatha, S. Balasubramanian, H.-K. Fun, K. Chinnakali, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1925–1929
- [24] S. Khan, S. A. A. Nami, K.S. Siddiqi, *J. Mol. Struc.* **2008**, *875*, 478–485
- [25] T. Y. Rodyagina, P. V. Gaman'kov, E. A. Dmitrieva, I. A. Chepurnaya, S. V. Vasil'eva, A. M. Timonov, *Russ. J. Electro.* **2005**, *41*, 1101–1110
- [26] A. Grohmann, H. Lanig, W. Bauer, S. Schmidt, F. W. Heinemann, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 119 – 125
- [27] V. V. Roznyatovsky, N. E. Borisova, M. D. Reshetova, Yu. A. Ustynyuk, G. G. Aleksandrov, I. L. Eremenko, I. I. Moiseev, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2004**, *53*, 1208—1217
- [28] N. E. Borisova, Yu. A. Ustynyuk, M. D. Reshetova, G. G. Aleksandrov, I. L. Eremenko, I. I. Moiseev, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2004**, *53*, 340-345
- [29] S. Chattopadhyay, M. G. B. Drew, A. Ghosh, *Polyhedron* **2007**, *26*, 3513–3522
- [30] S. Naiya, B. Sarkar, Y. Song, S. Ianelli, M. G. B. Drew, A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2488–2495
- [31] I. Sheikshoae, *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, *33*, 388–391
- [32] M. Salavati-Niasari, M. Bazarganipour, *Transition Met. Chem.* **2008**, *33*, 751–757
- [33] C.-G. Zhang, G.-H. Tian, Z.-F. Ma, D.-Y. Yan, *Transition Met. Chem.* **2000**, *25*, 270-273
- [34] B. Samanta, J. Chakraborty, C. R. Choudhury, S. K. Dey, D. K. Dey, S. R. Batten, P. Jensen, G. P. A. Yap, S. Mitra, *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 33-41
- [35] S. Karahan, P. Kose, E. Subasi, H. Alp, H. Temel, *Transition Met. Chem.* **2008**, *33*, 849-854
- [36] M. A.-A. A. A. Islam, M. T. H. Tarafder, M. Chanmiya Sheikh, M. Ashraful Alam, E. Zangrando, *Transition Met. Chem.* **2011**, *36*, 531-537
- [37] S. K. Bharti, S. K. Patel, G. Nath. R. Tilak, S. K. Singh, *Transition Met. Chem.* **2010**, *35*, 917–925
- [38] W. Rehman, F. Saman, I. Ahmad, *Russ. J. Coord. Chem.* **2008**, *34*, 678–682
- [39] X. Feng, C.-Z. Xie, L.-Y. Wang, Y.-F. Wang, L.-F. Ma, *J. Chem. Crystallogr.* **2008**, *38*, 619–624
- [40] S. M. A. Hosseini, A. Azimi, I. Sheikshoaei, M. Salari, *J. Iran Chem. Soc.* **2010**, *7*, 799-806
- [41] K. S. S. Lamani, O. Kotresh, M. A. Phaniband, J. C. Kadakol, *E-J. Chem.* **2009**, *6*, 239-246
- [42] V. B. Badwaik, A. S. Aswar. *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, *33*, 755-760
- [43] M. Asadi, M. Mohammadikish, K. Mohammadi, *Cent. Eur. J. Chem.* **2010**, *8*, 291–299
- [44] S. Basak, S. Sen, S. Mitra, C. Marschner, W. S. Sheldrick, *Struct. Chem.* **2008**, *19*, 115–121
- [45] G. B. Roy, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1709–1714
- [46] A. Martinez, C. Hemmert, C. Loup, G. Barre', B. Meunier, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1449-1457
- [47] H. Keypoura, A. A. Dehghani-Firouzabadia, M. Rezaeivala, H. Goudarziafshar, *J. Iran. Chem. Soc.* **2010**, *7*, 820-824
- [48] V. M. Leovac, S. B. Novakovic, G. A. Bogdanovic, M. D. Joksovic, *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 337–341
- [49] Z.-Y. Sun, R. Yuan, Y.-Q. Chai, L. Xu, X.-X. Gan, W.-J. Xu, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *378*, 490–494
- [50] D. J. Harvey, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1991**, *2*, 245-249

- [51] Q. Han, F. Jian, L. Lu, X. Yang, X. Wang, *J. Chem. Crystall.* **2001**, 31, 247-250
- [52] W. Danyi, L. Ning, L. Gui, Y. Kemin, *Sci. China: B Chem.* **2006**, 49, 225-229
- [53] N. Raman, A. Kulandaisamy, C. Thangaraja, *Transition Met. Chem.* **2004**, 29, 129-135
- [54] A. Popkov, M. Breza, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2010**, 286, 829-833
- [55] S. H. Patel, P. B. Pansuriya, M. R. Chhasatia, H. M. Parekh, M. N. Patel, *J. Therm. Anal. Cal.* **2008**, 91, 413-418
- [56] T. W. Keal, M. Wanko, W. Thiel, *Theor. Chem. Acc.* **2009**, 123, 145-156
- [57] X. Kou, X. Meng, J. Xie, X. Zeng, *Transition Met. Chem.* **2003**, 28, 777-781
- [58] N. A. Negm, N. G. Kandile, M. A. Mohamad, *J. Surfact. Deterg.* **2011**, 14, 325-331
- [59] N. A. Negm, A. F. El Farargy, A. M. Al Sabagh, N. R. Abdelrahman, *J. Surfact. Deterg.* **2011**, 14, 505-514
- [60] N. Raman, Y. P. Raja, A. Kulandaisamy, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **2001**, 113, 183-189
- [61] A. Golcu, M. Tumer, H. Demirelli, R. A. Wheatley, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1785-1797
- [62] S. Uysal, H. I. Ucan, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2010**, 20, 720-726
- [63] Z. Guoliang, L. Liangchao, L. Xinghai, Z. Pinghua, *Wuhan Uni. J. Natural Sci.* **2006**, 11, 427-431
- [64] Z.-C. Liu, Z.-Y. Yang, T.-R. Li, B.-D. Wang, Y. Li, M.-F. Wang, *Transition Met. Chem.* **2011**,
- [65] L. A. Saghatforoush, R. Mehdizadeh, F. Chalabian, *Transition Met. Chem.* **2010**, 35, 903-910
- [66] H. Nawaz, Z. Akhter, S. Yameen, H. M. Siddiqi, B. Mirza, A. Rifat, *J. Org. Met. Chem.* **2009**, 694, 2198-2203
- [67] C. Jin, W. Fan, Y. Jia, B. Fan, J. Ma, R. Li, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, 249, 23-30
- [68] M. S. Nair, D. Arish, R. S. Joseyphus, *J. Saudi Chem. Soc.* **2010**, 1-6
- [69] F. Arjmand, F. Sayeed, M. Muddassir, *J. Photochem. Photobio. B Biology*, **2011**, 103, 166-179
- [70] H. Ren, J. Li, T. Zhang, R. Wang, Z. Gao, D. Liu, *Dyes and pigments*, **2011**, 91, 298-303
- [71] D. M. Boghaei, S. Mohebi, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 5357-5366
- [72] M. Argese, M. Brocchetta, M. D. Miranda, P. Paoli, F. Perego, P. Rossib, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 6855-6861
- [73] T. Ishi-i, K.-i. Murakami, Y. Imai, S. Mataka, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5752-5760
- [74] P. A. Vigato, S. Tamburini, L. Bertolo, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1311-1492
- [75] B. Dede, F. Karipcin, M. Cengiz, *J. Hazard. Mater.* **2009**, 163, 1148-1156
- [76] E. Soleimani, *J. Chin. Chem. Soc.* **2010**, 57, 332-337
- [77] L. D. Field, S. Sternhell, J. R. kalman, **2008**, *Organic structures from spectra*, WILEY, Australia, P.P 9-14, 16-29, 33-34, 51, 53, 70-71
- [78] G. G. Mohamed, F. A. Nour El-Dien, S. M. Khalil, A. S. Mohamed, *J. Coord. Chem.* **2009**, 62, 645-654
- [79] [۷۹] پاپویا د. ل، لمپمن گ. م، کریز ج. س، ۱۳۸۷، نگرشی بر طیف سنجی، موثق ب، انتشارات علمی و فنی، تهران. ص ۳۴۰.
- [80] M. Morshedi, M. Amirnasr, S. Triki, A. D. Khalaji, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 1637-1640

[81] E. Tas, A. Kilic, M. Durgun, L. Kupecik, I. Yilmaz, S. Arsaln, *Spectrochim. Acta A* **2010**, 75, 811-81

[82] E. Soleimani, *J. Chin. Chem. Soc.* **2010**, 57, 653-658

[۸۳] صالحی ح. ۱۳۹۰، پایان نامه ارشد، تهیه و شناسایی کمپلکس‌های مشتق‌شده از دی‌پیکولینیک اسید، دانشکده‌ی

شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود

Abstract

Schiff bases and complexes have different properties and application for the activities biological and catalysis. We describe a general synthetic strategy for the preparation of a macrocyclic ligand and its complexes. This ligand was prepared from cyclocondensation templated of 4,4'-dibromobenzil with diethylenetriamine and 2,2-dimethylpropylenediamine in ethanol. In this research synthesis ligands of Hexaaza tetrakis(4-bromophenylene) tetraene cyclooctadecane(L¹) and Tetraaza tetrakis(4-bromophenylene) tetraen cyclotetradecane(L²). All metal(II) complexes of Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) Zn(II) and Cd(II) of this ligands was prepared by using the respective metal salts as chloride with the ligands in molar ratio [1:1] of metal:ligand.

The ligand and its complexes have been characterised by Elemental analyses, ICP, Absorption atomic, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-visible and Mass spectroscopy and TGA, DTA, and conductivity measurement data.

The spectral data show that Schiff base exist as tetradentate ligand by bonding to the metal ion through azomethine nitrogens.

Keywords: Schiff base, macrocyclic ligands, template method, 4,4'-dibromobenzil, diethylenetriamine, 2,2-dimethylpropylenediamine



Shahrood University of technology
Faculty of chemistry

**Preparation and characterization of Schiff base complexes
derived from dibromobenzil and diethylenetriamine**

Gholam Hossain Rahmanian

Supervisor
Dr. Esmail Soleimani

Advisor
Dr. Sayed Ali Naghi Taheri

January 2012