

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس های باز شیف دی پیکو لینیک اسید

دانشجو: حسین صالحی

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل سلیمانی

استاد مشاور:

دکتر سید علی نقی طاهری

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیرماه ۱۳۹۰

سپاس و ستایش فدایی را سزد که نیروی تداوم در کشف اسرار
عالم هستی را به بشر ارزانی داشت و هم اوست که در سرانجام
این راه از خزانه پنهان خویش گوهر علم را به هر جوینده ای می
بخشد.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم:
که هستی خویش را در گرو وجودشان می دانه و شمع وجودشان
روشنگر راه زندگی می باشد.

و تقدیم به همسر عزیز و مهربانم
که راهنمایی ها و فداکاری هایش گرمای وجودم می باشد و همیشه
یار و همدم من بوده، همانند مشاوری من را به تلاش و پشتکار
امیدوار می نماید.

به فرزندانم
که در این مدت دوری من را تحمل کردند و با کمبودها و مشکلات
سافتند.

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خدای را که به من سعادت گذر از مرحله دیگری از دوران آموختن و توفیق کسب دانش و معرفت را عطا فرمود.

این دفتر بهانه ای است برای ارج نهادن به زحمات و بزرگواری های عزیزانی که در این دوران راهنما و یاورم بودند. آنانی که دست یاری مرا صمیمانه در دستان پرمهر خود فشردند.

از خانواده عزیزم بخصوص همسرم که امکان تحصیل را برایم فراهم نمودند و در این امر مهم از هرگونه حمایت معنوی دریغ نوزیدند، بی نهایت سپاسگزارم.

وظیفه خود می دانم از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی ، که در تمام مراحل با صبر و حوصله و دقت ، دانش و تجربیات ارزنده خود را خالصانه در اختیارم قرار داده و با نکته سنجی فراوان در مراحل تکمیل و نوشتن این پایان نامه یاریم کردند، صمیمانه قدردانی نمایم. از خداوند متعال برای ایشان و خانواده محترمشان سلامتی، موفقیت و سربلندی آرزومندم.

از جناب آقای دکتر سید علی نقی طاهری ، استاد محترم مشاور، که با دقت فراوان این پایان نامه را مطالعه کرده و نکات ارزشمندی را متذکر شدند، تشکر فراوان دارم. ایشان در طول این دو سال همواره با محبت ها و راهنمایی های ارزنده مرا مورد لطف خود قرار می دادند.

از اساتید ارجمندم، جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان و جناب آقای دکتر مهدی میرزایی که زحمت مطالعه و قضاوت این پایان نامه را به عهده گرفتند، سپاسگزارم. بنده در مدت این دو سال از راهنمایی ها و ارائه نقطه نظرات سازنده این دو عزیز استفاده می کردم .

از همکاری صمیمانه و بی شائبه کارشناسان محترم آزمایشگاه، جناب آقای مهندس وحید کلی، سرکار خانم برنجی و مرحوم قربانیان، جهت پشتیبانی مواد و وسایل مورد نیاز و راهنمایی هایشان قدردانی می نمایم.

همچنین از کلیه اساتیدی که افتخار شاگردی در محضرشان را داشتم، و سایر اعضای محترم گروه شیمی به خصوص سرکار خانم جعفری تشکر می کنم.

از تمامی دوستان و همکلاسی های خوبم به خصوص آقایان استیری، رحمانیان، نوری و خانم ها انصاری، خسروی و فغانی که خالق بهترین، لطیفترین و ماندگارترین خاطرات من بودند بسیار سپاسگزارم.

در نهایت از تمام کسانی که به هر نحو زحمتی بر دوش آنها نهادم قدردانی می کنم و از خداوند متعال سلامتی و موفقیت آنها را در تمام مراحل زندگی خواستارم.

تهیه و شناسایی کمپلکس های باز شیف دی پیکولینیک اسید

چکیده

در این پروژه ابتدا از واکنش ۲-آمینوتیوفنل در مجاورت ۱ و ۲-دی برمواتان با دی پیکولینیک اسید در حلال متانول، لیگاند S',S-بیس (۲-آمینوتیوفنوکسی)-۶و۲-پیریدین دی کربوکسیلات اتان (L1) سنتز و سپس کمپلکس های این لیگاند با یون های Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ساخته شدند.

[L₁=S,S'-bis(2-Amino thiophenoxy)-2,6-pyridine dicarboxylate ethane]

همچنین از واکنش ۲-آمینوتیوفنل با دی پیکولینیک اسید در حلال متانول، لیگاند

[N',N-بیس (۲-تیوفنل)-۶و۲-پیریدین دی کربوکسامید (L2)] تهیه شد.

[L₂=N,N'-bis(2- thiophenol)-2,6-pyridine dicarboxamide]

کمپلکس های این لیگاند نیز با یونهای Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} سنتز شدند. شناسایی این دو لیگاند و کمپلکسهای آن ها با استفاده از اطلاعات بدست آمده از روش آنالیز عنصری، هدایت سنجی، طیف بینی IR، ¹HNMR، ¹³CNMR، UV-Vis و طیف جرمی انجام گرفت. لیگاند های L1 و L2 بعنوان لیگاندهای چهار دندانه و پنج دندانه از طریق اتمهای دهنده S, O, N خود به یون های فلزات واسطه کئوردینه شده و ساختارهای مختلف و پایداری تشکیل دادند.

کلمات کلیدی : دی پیکولینیک اسید، ۲-آمینوتیوفنل، ۱ و ۲-دی برمواتان، لیگاند چهاردندانه، لیگاند پنج دندانه، طیف بینی، یون های فلزی

مقاله مستخرج از پایان نامه

Synthesis and characterization of a novel ligand of N,S-diethyl,2-aminothiophenoxy,
2,6-pyridinedicarboxylate and its Co(II),Ni(II),and Cu(II) complexes

(دوازدهمین سمینار شیمی معدنی ایران، دانشگاه گیلان، تابستان ۱۳۸۹)

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول : مقدمه و تئوری

۱	۱- ترکیبات کئوردیناسیون
۱	۱-۱- اهمیت ترکیبات کئوردیناسیون
۲	۱-۲- انواع کمپلکس ها
۲	۱-۲-۱- کمپلکس های ورنر (کلاسیک)
۲	۱-۲-۲- کمپلکس های آلی فلزی
۲	۱-۲-۳- کمپلکس های کلاستر (خوشه ای)
۳	۱-۳- لیگاندها و انواع آن ها
۴	۱-۴- پیریدین کربوکسیلیک اسید ها
۵	۱-۵- دی پیکولینیک اسید
۵	۱-۵-۱- تهیه دی پیکولینیک اسید
۶	۱-۵-۲- کاربردهای بیولوژیکی دی پیکولینیک اسید
۸	۱-۵-۳- کاربردهای شیمیایی دی پیکولینیک اسید
۱۰	۱-۶- برخی کمپلکس های DPA با فلزات
۲۲	۱-۷- سیستم جدید جفت یون پیریدین دار [Pyda.H ₂][Pydc]
۲۳	۱-۷-۱- واکنش سیستم جفت یون پیریدین دار [Pyda.H ₂][Pydc]
۲۳	۱-۷-۲- کمپلکس های سنتز شده با جفت یون خود-مجموعه ساز [Pyda .H ₂][Pydc]
۲۵	۱-۸- ترکیب ۲- آمینوتیوفنل
۲۵	۱-۸-۱- تهیه ی ۲- آمینوتیوفنل
۲۶	۱-۸-۱-۱- از واکنش ارتوکلرو نیترو بنزن با سدیم هیدروژن سولفید
۲۶	۱-۸-۱-۲- از واکنش ارتوکلرو نیترو بنزن با سدیم سولفید
۲۶	۱-۸-۲- کاربردهای ۲- آمینوتیوفنل
۲۷	۱-۸-۳- واکنش های ۲- آمینوتیوفنل
۲۸	۱-۸-۴- اثرات بیولوژی ۲- آمینوتیوفنل
۲۸	۱-۹- معرفی برخی کمپلکسهای ۲- آمینوتیوفنل
۳۴	۱-۱۰- معرفی لیگاندهای L1 و L2

فصل دوم : بخش تجربی

۳۵	۱-۲- مقدمه
۳۵	۲-۲- مواد شیمیایی لازم
۳۶	۳-۲- حلال های مورد استفاده
۳۶	۴-۲- دستگاه های مورد استفاده
۳۶	۱-۴-۲- طیف سنجی IR
۳۶	۲-۴-۲- طیف سنجی UV-Vis
۳۶	۳-۴-۲- طیف سنجی ¹³ C NMR , ¹ H NMR
۳۷	۴-۴-۲- دستگاه هدایت سنج
۳۷	۵-۴-۲- دستگاه طیف سنج جرمی

۳۸	۵-۲-تهیه لیگاند S,S'-بیس(۲-آمینوتیوفنوکیسی)-۶و۲-پیریدین دی کربوکسیلات اتان (L1) و کمپلکسهای آن
۳۸	۲-۵-۱-تهیه لیگاند L1
۳۹	۲-۵-۲-تهیه‌ی کمپلکس $[NiL1]Cl_2$
۴۰	۲-۵-۳-تهیه‌ی کمپلکس $[MnL1]Cl_2$
۴۱	۲-۵-۴-تهیه‌ی کمپلکس $[Fe(L1)Cl_2]Cl$
۴۱	۲-۵-۵-تهیه‌ی کمپلکس $[Co(L1)Cl_2]Cl$
۴۲	۲-۵-۶-تهیه‌ی کمپلکس $[Cu(L1)Cl_2]$
۴۳	۲-۵-۷-تهیه‌ی کمپلکس $[ZnL1]Cl_2$
۴۴	۲-۶-۶-تهیه لیگاند N',N-بیس(۲-تیوفنل)-۶و۲-پیریدین دی کربوکسامید (L2) و کمپلکسهای آن
۴۴	۲-۶-۱-تهیه لیگاند L2
۴۵	۲-۶-۲-تهیه کمپلکسهای L2
۴۵	۲-۶-۱-۲-داده های تجربی کمپلکس $[NiL2]Cl$
۴۶	۲-۶-۲-۲-داده های تجربی کمپلکس $[MnL2]$
۴۶	۲-۶-۲-۳-داده های تجربی کمپلکس $[FeL2]Cl$
۴۷	۲-۶-۲-۴-داده های تجربی کمپلکس $[CoL2]Cl$
۴۷	۲-۶-۲-۵-داده های طیفی کمپلکس $[CuL2]$
۴۸	۲-۶-۲-۶-داده های طیفی کمپلکس $[ZnL2]$

فصل سوم : بحث و نتایج

۴۹	۳-۱-مقدمه
۵۱	۳-۲-بررسی و شناسایی لیگاند S,S'-بیس(۲-آمینوتیوفنوکیسی)-۶و۲-پیریدین دی کربوکسیلات اتان (L1)
۵۱	۳-۲-۱-واکنش تهیه لیگاند L1
۵۲	۳-۲-۲-شواهد تشکیل لیگاند L1
۵۲	۳-۲-۱-۲-آنالیز عنصری لیگاند L1
۵۳	۳-۲-۲-۲-بررسی طیف IR لیگاند L1
۵۴	۳-۲-۲-۳-طیف 1H NMR , ^{13}C NMR لیگاند L1
۵۶	۳-۲-۲-۴-طیف UV-Vis لیگاند L1
۵۷	۳-۲-۲-۵-طیف جرمی لیگاند L1
۵۹	۳-۳-بررسی و شناسایی کمپلکس $[NiL1]Cl_2$
۶۰	۳-۳-۱-هدایت سنجی کمپلکس $[NiL1]Cl_2$
۶۱	۳-۳-۲-داده های ICP کمپلکس $[NiL1]Cl_2$
۶۱	۳-۳-۳-طیف IR کمپلکس $[NiL1]Cl_2$
۶۲	۳-۳-۴-طیف 1H NMR , ^{13}C NMR کمپلکس $[NiL1]Cl_2$
۶۶	۳-۳-۵-طیف UV-Vis کمپلکس $[NiL1]Cl_2$
۶۷	۳-۳-۶-نتیجه گیری
۶۷	۳-۴-بررسی و شناسایی کمپلکس $[MnL1]Cl_2$
۶۷	۳-۴-۱-هدایت سنجی کمپلکس $[MnL1]Cl_2$
۶۸	۳-۴-۲-طیف IR کمپلکس $[MnL1]Cl_2$
۶۹	۳-۴-۳-طیف UV-Vis کمپلکس $[MnL1]Cl_2$
۷۰	۳-۴-۴-نتیجه گیری
۷۰	۳-۵-بررسی و شناسایی کمپلکس $[Fe(L1)Cl_2]Cl$
۷۱	۳-۵-۱-هدایت سنجی کمپلکس $[Fe(L1)Cl_2]Cl$

۷۱	[Fe(L1)Cl ₂]Cl	ICP کمپلکس های داده های	۲-۵-۳
۷۲	[Fe(L1)Cl ₂]Cl	IR کمپلکس طیف	۳-۵-۳
۷۳	[Fe(L1)Cl ₂]Cl	UV-Vis کمپلکس طیف	۴-۵-۳
۷۴		نتیجه گیری	۵-۵-۳
۷۵	[Co(L1)Cl ₂]Cl	بررسی و شناسایی کمپلکس	۶-۳
۷۵	[Co(L1)Cl ₂]Cl	هدایت سنجی کمپلکس	۱-۶-۳
۷۵	[Co(L1)Cl ₂]Cl	IR کمپلکس طیف	۲-۶-۳
۷۷	[Co(L1)Cl ₂]Cl	¹ HNMR کمپلکس طیف	۳-۶-۳
۷۹	[Co(L1)Cl ₂]Cl	UV-Vis کمپلکس طیف	۴-۶-۳
۸۱		نتیجه گیری	۵-۶-۳
۸۱	[Cu(L1) Cl ₂]	بررسی و شناسایی کمپلکس	۷-۳
۸۱	[Cu(L1) Cl ₂]	هدایت سنجی کمپلکس	۱-۷-۳
۸۲	[Cu(L1) Cl ₂]	IR کمپلکس طیف	۲-۷-۳
۸۳	[Cu(L1) Cl ₂]	UV-Vis کمپلکس طیف	۳-۷-۳
۸۵		نتیجه گیری	۴-۷-۳
۸۵	[ZnL1]Cl ₂	بررسی و شناسایی کمپلکس	۸-۳
۸۵	[ZnL1]Cl ₂	هدایت سنجی کمپلکس	۱-۸-۳
۸۶	[ZnL1]Cl ₂	IR کمپلکس طیف	۲-۸-۳
۸۷	[ZnL1]Cl ₂	UV-Vis کمپلکس طیف	۳-۸-۳
۸۸		نتیجه گیری	۴-۸-۳
۸۹		بررسی و شناسایی لیگاند N',N-بیس (۲-تیوفنل)-۲ و ۶-پیریدین دی کربوکسامید (L2)	۹-۳
۸۹	L2	واکنش تهیه لیگاند	۱-۹-۳
۸۹	L2	شواهد تشکیل لیگاند	۲-۹-۳
۹۰	L2	آنالیز عنصری لیگاند	۱-۲-۹-۳
۹۰	L2	IR لیگاند طیف	۲-۲-۹-۳
۹۱	L2	¹ HNMR لیگاند طیف	۳-۲-۹-۳
۹۳	L2	UV-Vis لیگاند طیف	۴-۲-۹-۳
۹۴	L2	طیف جرمی لیگاند	۵-۲-۹-۳
۹۵	L2	تهیه و شناسایی کمپلکس های لیگاند	۱۰-۳
۹۶	[NiL2]Cl	شناسایی کمپلکس	۱-۱۰-۳
۹۶	[NiL2]Cl	هدایت سنجی کمپلکس	۱-۱-۱۰-۳
۹۶	[NiL2]Cl	IR کمپلکس طیف	۲-۱-۱۰-۳
۹۸	[NiL2]Cl	¹ HNMR کمپلکس طیف	۳-۱-۱۰-۳
۱۰۰	[NiL2]Cl	UV-Vis کمپلکس طیف	۴-۱-۱۰-۳
۱۰۱		نتیجه گیری	۵-۱-۱۰-۳
۱۰۱	[MnL2]	شناسایی کمپلکس	۲-۱۰-۳
۱۰۱	[MnL2]	هدایت سنجی کمپلکس	۱-۲-۱۰-۳
۱۰۱	[MnL2]	IR کمپلکس طیف	۲-۲-۱۰-۳
۱۰۳	[MnL2]	UV-Vis کمپلکس طیف	۳-۲-۱۰-۳
۱۰۳		نتیجه گیری	۴-۲-۱۰-۳
۱۰۴	[FeL2]Cl	شناسایی کمپلکس	۳-۱۰-۳
۱۰۴	[FeL2]Cl	هدایت سنجی کمپلکس	۱-۳-۱۰-۳

۱۰۴[FeL2]Cl کمپلکس IR طیف ۲-۳-۱۰-۳
۱۰۶ [FeL2]Cl کمپلکس UV-Vis طیف ۳-۳-۱۰-۳
۱۰۷ نتیجه گیری ۴-۳-۱۰-۳
۱۰۸ [CoL2]Cl کمپلکس شناسایی ۴-۱۰-۳
۱۰۸ [CoL2]Cl کمپلکس هدایت سنجی ۱-۴-۱۰-۳
۱۰۸ [CoL2]Cl کمپلکس ICP های داده ۲-۴-۱۰-۳
۱۰۹ [CoL2]Cl کمپلکس IR طیف ۳-۴-۱۰-۳
۱۱۰ [CoL2]Cl کمپلکس ¹ HNMR طیف ۴-۴-۱۰-۳
۱۱۲ [CoL2]Cl کمپلکس UV-Vis طیف ۵-۴-۱۰-۳
۱۱۴ نتیجه گیری ۶-۴-۱۰-۳
۱۱۴ [CuL2] کمپلکس شناسایی ۵-۱۰-۳
۱۱۴ [CuL2] کمپلکس هدایت سنجی ۱-۵-۱۰-۳
۱۱۴ [CuL2] کمپلکس IR طیف ۲-۵-۱۰-۳
۱۱۶ [CuL2] کمپلکس UV-Vis طیف ۳-۵-۱۰-۳
۱۱۷ نتیجه گیری ۴-۵-۱۰-۳
۱۱۷ [ZnL2] کمپلکس شناسایی ۶-۱۰-۳
۱۱۷ [ZnL2] کمپلکس هدایت سنجی ۱-۶-۱۰-۳
۱۱۷ [ZnL2] کمپلکس IR طیف بررسی ۲-۶-۱۰-۳
۱۱۹ [ZnL2] کمپلکس UV-Vis طیف ۳-۶-۱۰-۳
۱۲۰ نتیجه گیری ۴-۶-۱۰-۳
۱۲۰ نتیجه گیری پایانی ۱۱-۳

فهرست جداول

صفحه	عنوان
	فصل سوم
۵۲ ۱-۳ داده های تجزیه عنصری لیگاند L1
۶۱ [NiL1]Cl ₂ کمپلکس ICP های داده ۲-۳
۷۱ [Fe(L1)Cl ₂]Cl کمپلکس ICP های داده ۳-۳
۹۰ L2 داده های تجزیه عنصری لیگاند
۱۰۸ [CoL2]Cl کمپلکس ICP های داده ۵-۳
۱۲۲ ۶-۳ خلاصه نتایج لیگاند L1 و کمپلکس های آن
۱۲۳ ۷-۳ خلاصه نتایج لیگاند L2 و کمپلکس های آن
۱۲۴ ۸-۳ خلاصه داده های طیف IR لیگاند L1 و کمپلکس های آن
۱۲۵ ۹-۳ خلاصه داده های طیف IR لیگاند L2 و کمپلکس های آن

فهرست اشکال

صفحه

عنوان

فصل اول

- ۱-۱- فرمول ساختاری : $[Fe_3(CO)_{12}]$ ۳
- ۱-۲- پیوند هیدروژن بین مولکولی بین نیتروژن حلقه پیریدین و هیدروژنهای آمیدی ۹
- ۱-۳- کئوردینه شدن دی پیکولینیک اسید به یون فلزی ۱۰
- ۱-۴- ساختار کمپلکس $[VO(O_2)(Hdipic)H_2O]^-$ ۱۱
- ۱-۵- واکنش تشکیل کمپلکس $[Pt(dipic)Cl]^-$ از DPA و نمک Pt ۱۲
- ۱-۶- واکنش تشکیل کمپلکس بیس (دو دندان ای) ترانس $Pt(dipic)_2^{2-}$ ۱۲
- ۱-۷- ساختار مولکولی کمپلکس $Ag[Gd(dipic)_2(H_2O)_3].3H_2O$ ۱۳
- ۱-۸- ساختار مولکولی کمپلکس $\{NH_4[Ag(C_7H_3O_4)].2H_2O\}_n$ ۱۴
- ۱-۹- ساختار مولکولی کمپلکس $[(dipicH)_2 Fe^{II}(OH)_2]$ ۱۵
- ۱-۱۰- ساختار مولکولی کمپلکس مولکولی کمپلکس $Fe_2(dipic)_2(H_2dipic)_2(H_2O)_6.2H_2O$ ۱۶
- ۱-۱۱- ساختار مولکولی کمپلکس $\{[Ln_4Cu_2(pydc)_8(H_2O)_8].18H_2O\}_n$ ۱۷
- ۱-۱۲- ساختار کمپلکس های وانادیم (IV) و (V) با DPA ۱۸
- ۱-۱۳- واکنش تهیه کمپلکس های قلع از دی پیکولینیک اسید ۱۹
- ۱-۱۴- ساختار مولکولی کمپلکس $[Cu(\mu-ap)(dipic)(H_2O)]_2.4H_2O$ ۱۹
- ۱-۱۵- واکنش تهیه کمپلکس های $[NpO_2(DPA)]^-$ و $[NpO_2(DPA)_2]^{3-}$ ۲۰
- ۱-۱۶- ساختار مولکولی کمپلکس $Na_3[Y(pydc)_3].12H_2O$ ۲۱
- ۱-۱۷- واکنش تهیه ی سیستم جفت یون پیریدین دار $[Pyda.H_2][Pydc]$ ۲۳
- ۱-۱۸- ساختار مولکولی کمپلکس $Cu(L)(AA)$ ۲۹
- ۱-۱۹- سنتز کمپلکس فتالوسیانین ها و متالو فتالوسیانین ها از ۲- آمینو تیو فنل ۳۰
- ۱-۲۰- واکنش تهیه ی لیگاند (L^3H) از ۲- آمینو تیو فنل ۳۲
- ۱-۲۱- واکنش تهیه ی کمپلکس $[Co(L^3H)(oH)(H_2O)]$ ۳۲
- ۱-۲۲- واکنش تهیه ی لیگاند (L^4H) از ۲- آمینو تیو فنل ۳۲
- ۱-۲۳- واکنش تهیه ی کمپلکس $[Co(L^4H)(oH)(H_2O)]$ ۳۳
- ۱-۲۴- واکنش تهیه ی کمپلکس $[M(CO)_4(PBT)]$ ۳۳
- ۱-۲۵- ساختار مولکولی کمپلکس $[Ni(L)(OH)(PPh_3)]$ ۳۴

فصل سوم

- ۳-۱- چهار شیوه کئوردینه شدن آمیدها به فلز ۵۰
- ۳-۲- مراحل واکنش تهیه لیگاند L1 ۵۱
- ۳-۳- طیف IR لیگاند L1 ۵۳
- ۳-۴- طیف 1HNMR لیگاند L1 ۵۵
- ۳-۵- انواع پروتون ها در لیگاند L1 ۵۶
- ۳-۶- طیف 13CNMR لیگاند L1 ۵۶
- ۳-۷- طیف UV-Vis لیگاند L1 ۵۷
- ۳-۸- طیف جرمی لیگاند L1 ۵۸

۵۹	۳-۹- الگوی شکسته شدن طیف جرمی لیگاند L1
۶۰	۳-۱۰- واکنش تهیه کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$
۶۲	۳-۱۱- طیف IR کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$
۶۴	۳-۱۲- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$
۶۵	۳-۱۳- طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$
۶۶	۳-۱۴- طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$
۶۷	۳-۱۵- واکنش تهیه کمپلکس $[\text{MnL1}]\text{Cl}_2$
۶۹	۳-۱۶- طیف IR کمپلکس $[\text{MnL1}]\text{Cl}_2$
۷۰	۳-۱۷- طیف UV-Vis لیگاند $[\text{MnL1}]\text{Cl}_2$
۷۱	۳-۱۸- واکنش تهیه کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$
۷۳	۳-۱۹- طیف IR کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$
۷۴	۳-۲۰- طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$
۷۵	۳-۲۱- واکنش تهیه کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$
۷۶	۳-۲۲- طیف IR کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$
۷۸	۳-۲۳- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$
۸۰	۳-۲۴- طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$
۸۱	۳-۲۵- واکنش تهیه کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$
۸۳	۳-۲۶- طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$
۸۴	۳-۲۷- طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$
۸۵	۳-۲۸- واکنش تهیه کمپلکس $[\text{ZnL1}]\text{Cl}_2$
۸۷	۳-۲۹- طیف IR کمپلکس $[\text{ZnL1}]\text{Cl}_2$
۸۸	۳-۳۰- طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{ZnL1}]\text{Cl}_2$
۸۹	۳-۳۱- واکنش تهیه لیگاند L2
۹۱	۳-۳۲- طیف IR لیگاند L2
۹۲	۳-۳۳- طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند L2
۹۳	۳-۳۴- انواع پروتون ها در لیگاند L2
۹۳	۳-۳۵- طیف UV-Vis لیگاند L2
۹۴	۳-۳۶- طیف جرمی لیگاند L2
۹۵	۳-۳۷- الگوی شکسته شدن طیف جرمی لیگاند L2
۹۶	۳-۳۸- واکنش تهیه کمپلکس های ML2 از لیگاند L2
۹۷	۳-۳۹- طیف IR کمپلکس $[\text{NiL2}]\text{Cl}$
۹۹	۳-۴۰- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{NiL2}]\text{Cl}$
۱۰۰	۳-۴۱- طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{NiL2}]\text{Cl}$
۱۰۱	۳-۴۲- ساختار کمپلکس $[\text{NiL2}]$
۱۰۲	۳-۴۳- طیف IR کمپلکس $[\text{MnL2}]$
۱۰۳	۳-۴۴- طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{MnL2}]$
۱۰۴	۳-۴۵- ساختار کمپلکس $[\text{MnL2}]$
۱۰۵	۳-۴۶- طیف IR کمپلکس $[\text{FeL2}]\text{Cl}$
۱۰۷	۳-۴۷- طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{FeL2}]\text{Cl}$
۱۰۸	۳-۴۸- ساختار کمپلکس $[\text{FeL2}]$
۱۱۰	۳-۴۹- طیف IR کمپلکس $[\text{CoL2}]\text{Cl}$
۱۱۱	۳-۵۰- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL2}]\text{Cl}$

۱۱۳	[CoL2]Cl	کمیپلکس UV-Vis طیف	۵۱-۳
۱۱۴	[CoL2]	ساختار کمیپلکس	۵۲-۳
۱۱۵	[CuL2]	کمیپلکس IR طیف	۵۳-۳
۱۱۶	[CuL2]	کمیپلکس UV-Vis طیف	۵۴-۳
۱۱۷	[CuL2]	ساختار کمیپلکس	۵۵-۳
۱۱۸	[ZnL2]	کمیپلکس IR طیف	۵۶-۳
۱۱۹	[ZnL2]	کمیپلکس UV-Vis طیف	۵۷-۳
۱۲۰	[ZnL2]	ساختار کمیپلکس	۵۸-۳

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱- ترکیبات کئوردیناسیون^۱

ترکیبات کئوردیناسیون یا کمپلکس ترکیباتی هستند که از فلز واسطه در مرکز و چند لیگاند در اطراف آن تشکیل شده اند. لیگاند ها یک یا چند جفت الکترون بصورت پیوند داتیو در اختیار اتم مرکزی قرار می دهند. نخستین ترکیبات کئوردیناسیون در آغاز سده هیجدهم به نام آهن(III) پتاسیم هگزا سیانو فرات $K_4[Fe(CN)_6]$ یا آبی پروس توسط دیز باخ^۲ کشف شد. بعدها ترکیب هگزا آمین کبالت (III) کلرید توسط تاسرت^۳ در سال ۱۷۹۸ تهیه شد. سنتز این کمپلکس و خواص منحصر به فرد آن، محققان را تشویق به ساخت کمپلکس های مشابه کرد. در ابتدا نظریه ی زنجیری بلامسترند^۴ و یورگنسن^۵ جهت توجیه ساختار کمپلکس مطرح شد، بعد ها نظریه ی آلفرد ورنر^۶ توانست تشکیل، ساختار کمپلکس و ویژگی های آنها را روشن کند که به نظریه ی کئوردیناسیون ورنر معروف است. طبق این نظریه گونه های شیمیایی که به یون مثبت فلزی متصل و با آن کمپلکس تشکیل می دهند، لیگاند و به تعداد لیگاندهای اطراف اتم مرکزی عدد کئوردیناسیون گویند. سیجویک^۷ ۳۰ سال پس از نظریه ی ورنر با استفاده از نظریه ی الکترون های ظرفیتی، لیگاند دهنده ی جفت الکترون را، باز لوئیس و اتم مرکزی (فلز واسطه) پذیرنده ی جفت الکترون را، اسید لوئیس نامید [۱].

۱-۱- اهمیت ترکیبات کئوردیناسیون

ترکیبات کمپلکس نقش مهمی در پیشبرد صنایع شیمیایی و حیات ایفا می کنند. اهمیت کمپلکس های فلزی وقتی روشن می شود که پی ببریم کلروفیل^۸ که برای فتوسنتز در گیاهان حیاتی می باشد،

1- Coordination Compounds
2-Diesbach
3-Tassaert
4-Blamstrand
5-Jorgensen
6-Alfred Werner
9-Sidgwick
8-Chlorophyl

کمپلکسی از منیزیم است. همو گلوبین^۱ که اکسیژن را به سلول های حیوانی می‌رساند، کمپلکسی از آهن و یا ویتامین B₁₂ کمپلکسی از کبالت است. همچنین ترکیبات کئوردیناسیون به عنوان کاتالیزور^۲ در فرایندهای شیمیایی استفاده می‌شوند. تشکیل کمپلکس های فلزی اغلب با تغییرات بسیار قابل توجهی در رنگ همراه هستند. مثلاً کمپلکسی از کبالت به عنوان جوهر نامرئی استفاده می‌شود [۲].



۲-۱- انواع کمپلکس ها

۱-۲-۱- کمپلکس های ورنر (کلاسیک^۳)

ترکیبات کئوردیناسیونی که در آن فلز مرکزی با حالت های اکسایش متفاوت به وسیله لیگاندهای دهنده غیرکربن احاطه شده اند مانند: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

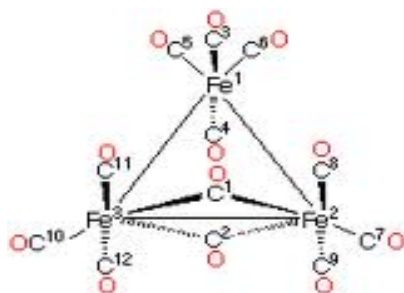
۱-۲-۲- کمپلکس های آلی فلزی

در این کمپلکس ها فلز با حالت اکسایش متفاوت حتی منفی مستقیماً با کربن بنیان های آلی پیوند تشکیل می‌دهد. مانند $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$.

۱-۲-۳- کمپلکس های کلاستر^۴ (خوشه ای)

در این ترکیبات کئوردیناسیون فلزات نیز مانند لیگاندها با گروهی از فلزات پیوند تشکیل می‌دهند مانند: $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ که در آن اتم های آهن در گوشه های یک مثلث جای گرفته، به طوری که دو فلز آهن به همراه ۴ گروه کربونیل ساختار هشت وجهی را در اطراف هر آهن ایجاد می کنند [۳].

1-Hemoglobin
2-Catalyst
3-Classic
4-Cluster



شکل ۱-۱ فرمول ساختاری: $[Fe_3(CO)_{12}]$

۳-۱- لیگاندها و انواع آنها

لیگاند به یک گونه شیمیایی اعم از یون یا مولکول گفته می‌شود که جفت الکترون نا پیوندی به اتم مرکزی واگذار می‌کند. اگر لیگانندی دارای یک اتم دهنده باشد تک دندان^۱ و بیش از یک اتم دهنده داشته باشد را چند دندان^۲ می‌گویند. لیگاندهای چند دندان را که همزمان از دو یا چند محل به اتم مرکزی متصل هستند، کی‌لیت یا حلقه ساز گویند.

برخی از لیگاندها را می‌توان به لحاظ تعداد گروه‌های دهنده الکترونی به صورت زیر تقسیم بندی کرد: لیگاندهای دودندانه دارای دو اتم دهنده الکترونی هستند مانند اتیلن دی آمین (en) و بای‌پیریدین (bipy)، لیگاندهای سه دندان دارای سه اتم دهنده الکترونی هستند مانند دی اتیلن تری آمین (dien) و ترپیریدین (terpy)، لیگاند چهار دندان مانند تری اتیلن تترا آمین (trien)، لیگاندهای پنج دندان مانند ۲و۶-دی استیل پیریدین بیس (۲- پیریدیل هیدرازول) و لیگاندهای شش دندان مانند اتیلن دی‌آمین تترا استات EDTA [۱].

لیگاندهای حفره‌ای^۳: این اصطلاح در سال ۱۹۷۰ توسط رابسون^۴ برای یکسری لیگاندهای دارای حفره که توانایی نگه داشتن دو فلز را داشتند، بکار برده شد. از آن زمان تا کنون تعداد زیادی از این لیگاندها سنتز شدند. برتری این لیگاندها توانایی تشکیل کمپلکس‌های فلزی پایدار نسبت به گونه‌های

1-Monodentate
2-Multidentate
3-Ligand Cavity
4-Robson

مشابه است، تاکنون انواع مختلفی از لیگاندهای حفره‌ای از جمله حلقوی و غیر حلقوی شناخته شده‌اند. لیگاندهای حفره‌ای حلقوی و غیر حلقوی نقش مهمی در فرایندهای مولکولی در سیستم های زیستی، علم مواد، کاتالیزورها، فعال سازی، پدیده های انتقال، جداسازی و هیدرومتالورژی^۱ ایفا می‌کنند [۴ و ۵].

* **لیگاندهای حفره ای حلقوی:** لیگاندهای بزرگ حلقوی با چند اتم هستند که در ساختار شان سه یا تعداد بیشتری از اتمهای الکترون دهنده با یون فلزی پیوند تشکیل می‌دهند. این اتمها بطور معمول نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و یا مجموعه مختلفی از این سه عنصر هستند. سه دسته مهم آنها فتالوسیانین، پورفیرین، اتر تاجی^۲ هستند. کمپلکسهای فتالوسیانین فلزی جزو گونه های حلقوی به شدت رنگی بوده و کاربرد های زیادی در رنگ و رنگ دانه ها دارند. تاکنون حلقه هایی مانند پورفیرین و کورین^۳ به دلیل رابطه با سیستم‌های زیستی مثل کلروفیل و ویتامین B₁₂ شناسایی شده‌اند [۶].

اترهای تاجی درشت حلقه بر اساس نوع اتم های دهنده به عنوان اتر های تاجی اکسیژن دار و اترهای تاجی نیتروژن دار دسته بندی می شوند. واژه تاج اشاره به شباهت بین اتر و تاج نشسته در سر، دارد. درشت حلقه های دیگری شامل گوگرد، فسفر، آرسنیک نیز وجود دارند.

* **لیگاندهای غیر حلقوی :** شامل انتهای آزاد و جانبی آزاد هستند. بسیاری از آنها می‌توانند به عنوان دو دندان یا چند دندان از طریق اتم اکسیژن الکلی یا فنولی خود عمل کنند [۷].

۱-۴- پیریدین کربوکسیلیک اسیدها^۴

همانطور که انتظار داریم، این اسیدها در محلول های آبی اساساً به شکل یون دوقطبی وجود دارند. پیوند هیدروژنی بین مولکولی بوسیله طیف IR برای نیکوتینیک اسید^۵ (۳-پیریدین کربوکسیلیک اسید)

1-Hydrometallurgy
2-Crown ether
3-Corrin
4-Pyridin carboxylic acid
5-Nicotinic acid

و ایزونیکوتینیک اسید^۱ (۴-پیریدین کربوکسیلیک اسید) مشاهده شده است، حال آنکه پدیده پیوند-هیدروژنی بین مولکولی مشاهده شده با پیکولینیک اسید^۲ (۲-پیریدین کربوکسیلیک اسید) انتظار می رود [۹و۸].

کمپلکس‌های این اسیدها و پیریدین آمینواسیدها و مشتقاتشان در سوخت و ساز و اثرات بیولوژی در بدن به کار می‌روند و در فراورده‌های طبیعی مانند آلکالوئیدها، ویتامین‌ها و کوآنزیم‌ها وجود دارند. این اسیدها در فنیل آلانین، ترپتوفان و محصولات الکلوئیدی گرفتار شده برای تعیین مقدار کلسیم به کار می‌روند و با میوگلوبین^۳ و هموگلوبین واکنش داده بعنوان حامل الکترونی در سیستم‌های بیولوژی به کار می‌روند و همچنین بعنوان کاهنده‌ی کلسترول پلاسما و رگ‌گشا عمل می‌کنند. یکی از انواع این اسیدها دی‌پیکولینیک اسید است که در سویا وجود دارد و در ادامه بیشتر بررسی می‌شود. [۱۰].

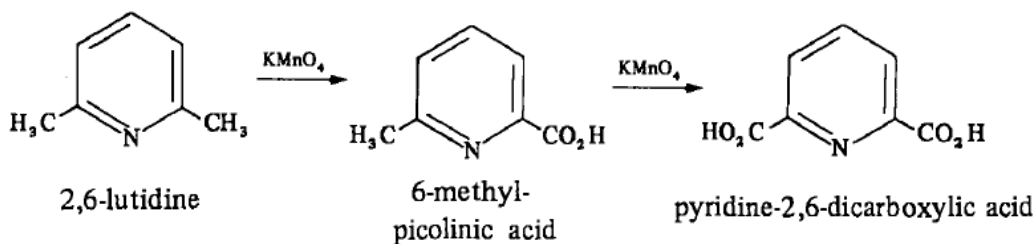
۱-۵- دی پیکولینیک اسید^۴

نام دیگر این ترکیب ۶و۲-پیریدین دی کربوکسیلیک اسید است که در فرمول نویسی آن را با DPA یا Pyda یا H₂dipic نمایش می‌دهند. این ترکیب پودری سفید رنگ با دمای ذوب ۲۴۸°C تا ۲۵۰°C، محلول در آب و در شرایط عادی پایدار می‌باشد. [۱۱و۱۲و۱۳].

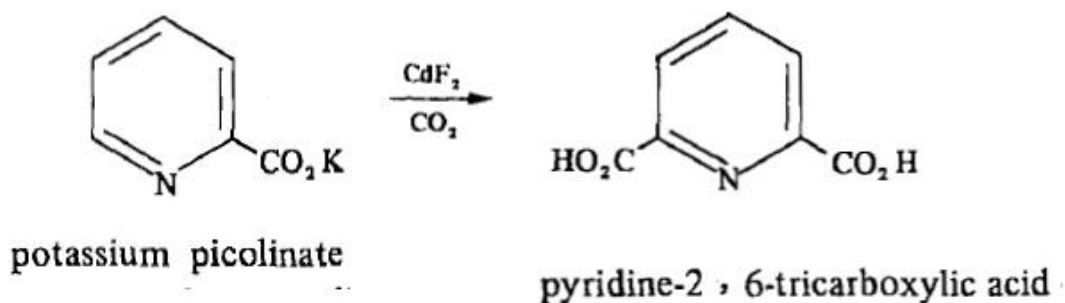
۱-۵-۱- تهیه دی پیکولینیک اسید: برای تهیه این اسید دو روش وجود دارد.

روش اول: از اکسایش ۶و۲- لوتیدین^۵ بوسیله پرمنگنات پتاسیم ابتدا ۶- متیل پیکولینیک اسید بدست می‌آید که در مرحله بعد نیز با زیادی پرمنگنات پتاسیم ترکیب دی پیکولینیک اسید حاصل می‌شود [۱۴].

1-Isonicotinic acid
2-Picolinic acid
3-Mioglobulin
4-Dipicolinic acid
5-Lutidine



روش دوم: از واکنش پتاسیم پیکولینات با CdF_2 تحت فشار CO_2 نیز می‌توان محصول دی‌پیکولینیک‌اسید را تهیه کرد [۱۵].



۱-۵-۲- کاربردهای بیولوژیکی دی‌پیکولینیک‌اسید

تشکیل کمپلکس یون‌های فلزی با DPA بطور گسترده بررسی شده‌اند. این علاقه به خاطر توانایی DPA جهت تشکیل کمپلکس‌های پایدار با تعداد اتم‌های کئوردینه‌کننده‌ی متفاوت مانند دودندانه، سه‌دندانه و یا حتی تشکیل پل می‌باشد. از دیگر خواص جالب آن می‌توان به فعالیت بیولوژیکی، توانایی آن برای پایداری حالات اکسایش غیر معمول فلز، ممانعت از خوردگی و آلودگی زدایی از راکتورهای هسته‌ای اشاره نمود. کمپلکس‌های آهن آن بعنوان حامل الکترونی در سیستم‌های بیولوژی، به عنوان ابزار مولکولی بویژه در شکستن مولکول DNA بکار می‌رود. اخیراً کمپلکس‌های دی‌پیکولینات آهن بعنوان کاتالیزورهای هموزن در فعال‌سازی دی‌اکسیژن و هیدروژن پراکسید مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۶ و ۱۷].

دی‌پیکولینیک‌اسید کی‌لیت ساز خوبی برای لانتانیدهاست و کمپلکس با نسبت فلزی لیگاند برابر یک به ۳ با تقارن D_3 تشکیل می‌دهد. حلالیت همولوگ‌های سه هسته‌ای بار دار در آب زیاد بوده و در نتیجه می‌توانند با بیومولکول‌های حلزونی شکل و یا کایرال مانند DNA بر هم کنش کنند و در آزمایش‌های بیولوژیکی بکار می‌روند [۱۸]. کمپلکس تشکیل شده از لانتانیدها و دی‌پیکولینیک‌اسید در نقش کاتالیزور برای آبکافت RNA، عامل فعال در رادیو‌تراپی سرطان و نیز به عنوان لکه‌های لومینسانس در پزشکی بکار می‌روند. کمپلکس سیس‌پلاتین (II) با دی‌پیکولینیک‌اسید برای درمان سرطان استفاده می‌شود. این کمپلکس‌ها از طریق اتمهای دهنده نیتروژن و اکسیژن DPA تشکیل می‌شوند [۱۹]. کمپلکس‌های کربوکسیلات لانتانیدی، انتقال فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی در غشاهای بیولوژیکی را برعهده دارند [۲۰].

خاصیت لومینسانس کمپلکس DPA به دلیل انتقال بار از لیگاند به فلز افزایش می‌یابد. مثلاً کمپلکس های تریس (دی‌پیکولیناتو) ایلرو پیوم (III) و تربیم (III) از نشر کننده‌های قوی لومینسانس می‌باشند [۲۱].

واکنش کمپلکس $[Nd(Pydc)_3]^{3-}$ با آلبومین سرم خون، موجب افزایش مدت زمان آسایش شده و در نتیجه این کمپلکس در تکنیک MRI به کار می‌رود [۲۲].

کمپلکس‌های مس در فعالیت‌های بیولوژیکی از جمله شکستن DNA نقش موثر دارند. اکسایش مس-لیپوپروتئین موجب تجمع کلسترول در سلول شده و باعث ایجاد بیماری تصلب شرائین می‌شود. ولی DPA با مس کمپلکس پایداری تشکیل می‌دهد که از این اکسایش جلوگیری می‌کند. [۲۳].

کمپلکس‌های کربوکسیلات از منگنز (II)، نه فقط مانند کاتالیزورهای منگیزی که در بیولوژی کاربرد دارند، رفتار می‌کنند، بلکه تعدادی از آنها عملکرد هیدروژن پراکسید مورد مصرف در دمای پایین برای بی‌رنگ کردن پارچه‌ها را نیز تسریع می‌کنند [۲۴].

کمپلکس‌های دی‌پیکولینیک‌اسید با کروم(III) بدلیل حضورشان در بسیاری از محصولات طبیعی مانند آلكالوئیدها، ویتامین‌ها و کوآنزیم‌ها دارای اهمیت بسزایی می‌باشند. از اینرو تهیه کمپلکس کروم(III) با دی‌پیکولینیک‌اسید در سال ۲۰۰۷ توسط لوگو^۱ انجام گرفت [۲۵].

ایزومرهای دی‌پیکولینیک‌اسید یعنی ۳و۲، ۴و۲ و ۵و۲-پیریدین کربوکسیلیک‌اسید مانند ۲و۶-پیریدین-دی‌کربوکسیلیک‌اسید عمل کرده و از فعالیت آنزیم Ga2β-hydroxylate و پرولین ۴-هیدروکسیلاز جلوگیری می‌کند. کمپلکس آهن دی‌پیکولینات الکترون را در سیستم‌های بیولوژیکی منتقل می‌کند [۲۶].

۱-۵-۳- کاربردهای شیمیایی دی‌پیکولینیک‌اسید

واکنش دی‌پیکولینیک‌اسید دی‌هیدروکلرید در تولوئن خشک با پتاس در اتیل آمین، پلیمری را می‌دهد که در آن حلقه پیریدین با دو زنجیر جانبی، حفره‌ای را تشکیل می‌دهد، که به کمک نیروهای بین‌مولکولی، مولکولهای کوچک آلی مانند اوره یا باربیتال در حفره‌ی پلیمری محبوس می‌شوند. این پلیمر به عنوان حسگر یا کاتالیزور در واکنش‌های شیمیایی به کار می‌رود [۲۷].

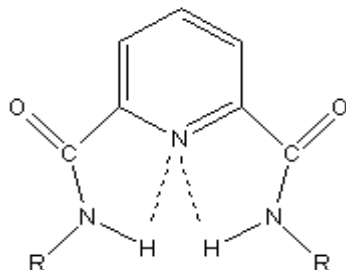
لیگاند دی‌پیکولینیک‌اسید بعنوان عامل مناسب جهت استخراج یون‌های فلزی از خاک‌های آلوده با مواد شیمیایی بکار می‌رود [۲۸].

استخلاف ۴-آمینوفیل اتینیل پیوند شده به موقعیت ۴ حلقه‌ی پیریدین در دی‌پیکولینیک‌اسید لیگاندی با مقادیر ۸/۷۷ و ۳/۵۹ و ۳/۵۴ و ۱/۰۱ Pk_a به وجود می‌آورد. این لیگاند با یون‌های لانتانیدی در آب کمپلکس‌های حلزونی شکل پایدار تشکیل می‌دهد [۲۹].

مشتق‌های آمید دی‌پیکولینیک‌اسید برای مطالعه‌ی پیوند هیدروژنی بین مولکولی پروتون آمیدی با نیتروژن حلقه پیریدین به کار رفته است و نیز این مشتق در سنتز کمپلکس‌های حلزونی شکل مس (II) و نیکل (II) با پروتون زدایی نیتروژن‌های آمید کاربرد پیدا می‌کند. پیوند هیدروژنی بین مولکولی

1-Lugo

بین نیتروژن پیریدین و هیدروژن‌های آمید مولکول را قادر می‌سازد تا کنفورمر^۱ سیس پیدا کند (شکل ۱-۲) [۳۰].



شکل ۱-۲ پیوند هیدروژن بین مولکولی بین نیتروژن حلقه پیریدین و هیدروژن‌های آمیدی [۳۰]

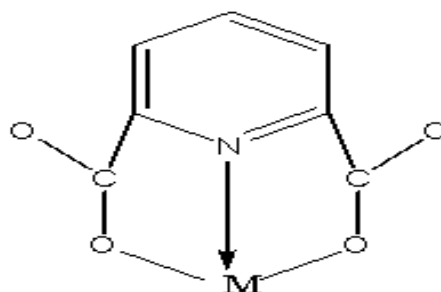
واکنش $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ با دو ایزومر از دی‌پیکولینیک‌اسید فراورده‌های متفاوتی از نظر ساختاری می‌دهد. ۶۲-پیریدین بیس (تیوکربوکسیلیک اسید) با مس (II) کمپلکسی را تشکیل می‌دهد که به‌عنوان کاتالیزور، خاصیت کلرزدایی دارد، درحالی‌که با کبالت (II) کمپلکسی ایجاد می‌شود که این رفتار را نشان نمی‌دهد [۳۱].

۶۲-پیریدین دی‌کربوکسیلیک‌اسیدها و نیز ۶۲-پیریدین بیس (تیوکربوکسیلیک اسید) با استخلاف در موقعیت چهار به عنوان لیگاند کی‌لیت ساز با پالادیم مورد استفاده قرار گرفته‌اند، که کمپلکس تشکیل شده با لیگاند پیوند دهنده بوسیله S, N و S نقطه‌ی ذوب پایین‌تری در مقایسه با همولوگ مربوط دارد. این رفتار موجب می‌شود تا رفتار مایع یونی از خود نشان دهد [۳۲].

شیمی کئوردیناسیون دی‌کربوکسیلیک‌اسیدها توسعه کمتری یافته و اطلاعات ساختاری کمتری در دسترس است، زیرا تمایل به واکنش با فلزها جهت تشکیل پلیمرهای نامحلول را دارند که به سختی بلور تشکیل می‌دهند [۳۳].

۱-۶- برخی کمپلکس های DPA با فلزات

دی‌پیکولینیک‌اسید بصورت خنثی (H_2dipic)، مونو آنیونی (Hdipic^-) و دی آنیونی (dipic^{2-}) سه دندان‌های با فلزات کمپلکس تشکیل می‌دهد (شکل ۱-۳). در سال ۱۹۷۳ والتون^۱ از واکنش لانتانید استات $\text{Ln}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ با محلول آبی دی‌پیکولینیک‌اسید دو سری کمپلکس به فرمول‌های $[\text{Ln}(\text{dipic})(\text{Hdipic})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Ln}(\text{Hdipic})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln=Ho, Yb, Pr, Dy, Sm, Gd, Tb) سنتز کرد [۳۴].

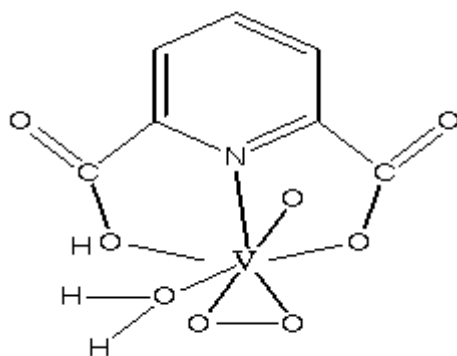


شکل ۱-۳ کئوردینه شدن دی‌پیکولینیک‌اسید به یون فلزی [۳۴]

کمپلکس‌های سه دندان‌ه ای این اسید با نقره (II) به فرمول $[\text{Ag}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ و با نیکل (II) به فرمول $[\text{Ni}(\text{Hdipic})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ گزارش شده اند [۳۴].

* در سال ۱۹۷۸ کمپلکس دی‌پیکولینات اکسو وانادیم ($[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{dipicH})\text{H}_2\text{O}]^-$ (V)) و فرم پرتونه آن شامل پلهای هیدروکسو توسط کارل^۲ گزارش شده‌است (شکل ۱-۴). تشکیل این کمپلکس در محلول H_2O_2 در زیادی غلظت H^+ انجام گرفته است [۳۵].

1-Walton
2-Karl

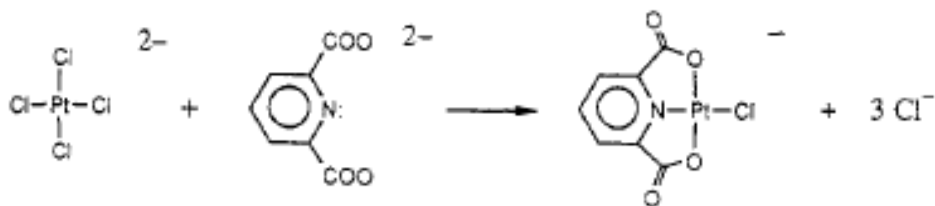


شکل ۱-۴ ساختار کمپلکس $[VO(O_2)(Hdipic)H_2O]^{3-}$ [۳۵]

*کمپلکسی از پلاتین با فرمول $[Pt(dipic)Cl]^-$ توسط زیابینگ زو^۱ در سال ۱۹۸۸ از واکنش بین نمک دی پیکولینات و $[PtCl_4]^{2-}$ تهیه گردید (شکل ۱-۵). با تغییر دما و غلظت محلول آبی، رنگ و فاز آن بطور ناگهانی تغییر می‌یابد. در دمای بالا و غلظت کم، کمپلکس زرد و مونومری ولی در دمای پایین و غلظت بالا، قرمز و پلیمر تشکیل می‌دهد. فرم قرمز آن بصورت بلورهای ریز از واحدهای $[Pt(dipic)Cl]^-$ مسطح مربعی تشکیل شده است. اما بر خلاف دیگر کمپلکسهای مسطح مربعی توده‌ای، فرم زرد $[Pt(dipic)Cl]^-$ بصورت مونومری در دمای زیاد باقی مانده تا اینکه بطور ناگهان پلیمر می‌شود [۳۶]. انباشته شدن^۲ مولکولهای مسطح منجر به ایجاد مواد دو بعدی شده که تعدادی از آنها هدایت الکتریکی غیر یکنواخت، فعل و انفعالات مغناطیسی و حتی ابر رسانایی نشان می‌دهند.

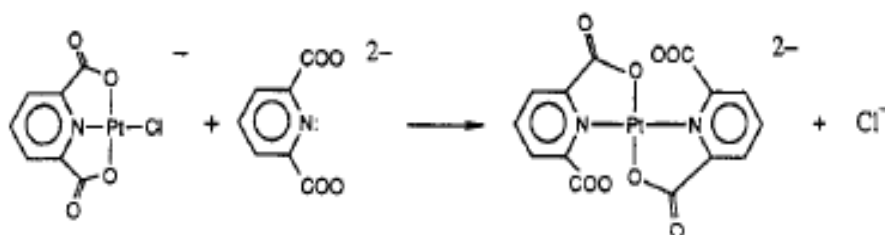
کمپلکسهای مسطح مربعی فلزات واسطه بویژه پلاتین (II) وقتیکه بصورت جزئی اکسید می‌شوند بصورت رساناهای فلزی درمی‌آیند. اغلب گزارشات درباره این مواد دو بعدی به خواص آنها در حالت جامد بر می‌گردد که در این حالت رسانا هستند. از آنجاییکه H_2dipic بطور کم در آب حل می‌شود واکنشهای استخلافی آن با نمکهای آمونیم و پتاسیم یعنی $(NH_4)_2dipic$ و K_2dipic انجام می‌گردد. این واکنش در دمای اتاق به آرامی اما در دمای 80° سریع انجام می‌شود [۳۷].

1- Xia- yingzhou
2- Stacking



شکل ۱-۵ واکنش تشکیل کمپلکس $[Pt(dipic)Cl]^-$ از DPA و نمک $[Pt]^{2-}$ [۳۶]

علاوه بر این کمپلکس بیس (دو دندانهای) ترانس $[Pt(dipic)_2]^{2-}$ هم طبق معادله‌ی زیر تشکیل می‌شود (شکل ۱-۶):



شکل ۱-۶ واکنش تشکیل کمپلکس بیس (دو دندانهای) ترانس $[Pt(dipic)_2]^{2-}$ [۳۷]

* سال ۱۹۸۹ ناتان لاورنس^۱ یک سری کمپلکس $Na[M(pdc)_2].nH_2O$ که در آن $(n=2 \text{ or } 3)$ و $[M=Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn]$ تهیه و توسط طیف بینی IR ، طیف جذب الکترونی و آنالیز حرارتی^۲ شناسایی شدند [۳۸].

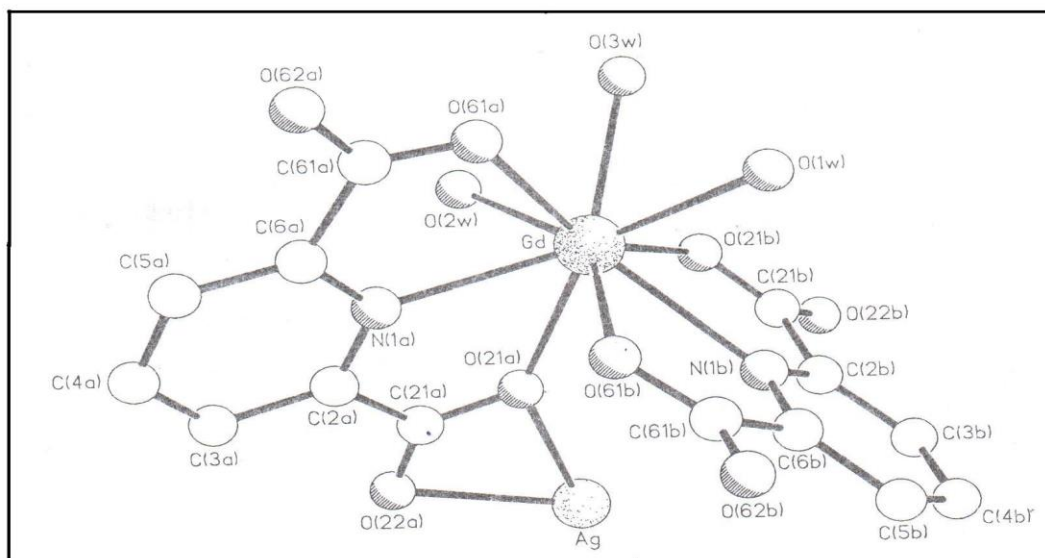
مطالعات پرتونگاری X نشان داد که کمپلکس‌هایی نظیر $[Ag(Hpdc)(H_2pdc)].H_2O$ و $[Cu(pdc)(H_2pdc)_2].3H_2O$ شامل یک لیگاند خنثی H_2pdc و آنیونی pdc^{2-} است، اما کمپلکس $[Ni(Hpdc)_2].3H_2O$ دارای دو لیگاند $Hpdc^-$ می‌باشد، که در این کمپلکسها pdc^{2-} به صورت سه دندان عمل می‌کند. اما لیگاند $Hpdc^-$ در کمپلکس $[V(Hpdc)_3].3H_2O$ بصورت دو دندانهای رفتار می‌کند [۳۹].

انواع دیگری از کمپلکس‌هایی که گزارش شده‌اند، شامل برخی پلیمرهای $[M(pdc)].nH_2O$ سری کمپلکس‌های $[M_2(pdc)(Hpdc)_2].nH_2O$ که در آن $[M=Cu(II), Co(II), Ni(II)]$ و سری کمپلکس‌های

1- Nathan lawrance
2- TGA

لانتالیدی نوع $[M_2(\text{Hpdc})_3].n\text{H}_2\text{O}$, $[M(\text{pdc})(\text{Hpdc})(\text{H}_2\text{O})n]$ می‌باشند. عدد کئوردیناسیون شش عموماً بوسیله فلزات واسطه پذیرفته شده و لیگاندهای سه دندان ای pdc^{2-} در کمپلکسهای آنیونی $[M(\text{pdc})_2]^{n-}$ انتظار می‌رود. تعدادی کمپلکس برای یون های فلز سه ظرفیتی گزارش شده اند که شامل: $\text{Na}[\text{M}(\text{pdc})_2].2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{M}=\text{Ru}(\text{III}) , \text{Ir}(\text{III})]$ و $\text{Na}[\text{Cr}(\text{pdc})_2].1.5\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Rh}[\text{Cr}(\text{pdc})_2]$ و برخی کمپلکسهای $\text{Yb}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$ از نوع $\text{Na}_3[\text{M}(\text{pdc})_3].n\text{H}_2\text{O}$ می‌باشند [۴۰].

* در سالهای ۱۹۹۲ و ۱۹۹۴ کمپلکس‌هایی از لیگاند H_2dipic با Ag و Gd مورد بررسی قرار گرفت. دیوید گودگیم^۱ از واکنش بین کمپلکس نقره $[\text{Ag}(\text{Hdipic})(\text{H}_2\text{dipic})].\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{I})$ با گادولینیم(III) نیترات در محلول متانول، کمپلکس $\text{Ag}[\text{Gd}(\text{dipic})_2(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ را تهیه و توسط پرتونگاری X شناسایی کرد (شکل ۷-۱). هر اتم گادولونیم دارای عدد کئوردیناسیون ۹ است. بدین معنی که دو یون dipic^{2-} سه دندان و سه مولکول آب به آن متصل شده و ساختار منشور مثلثی سه کلاهی را ایجاد می‌کند [۴۱].

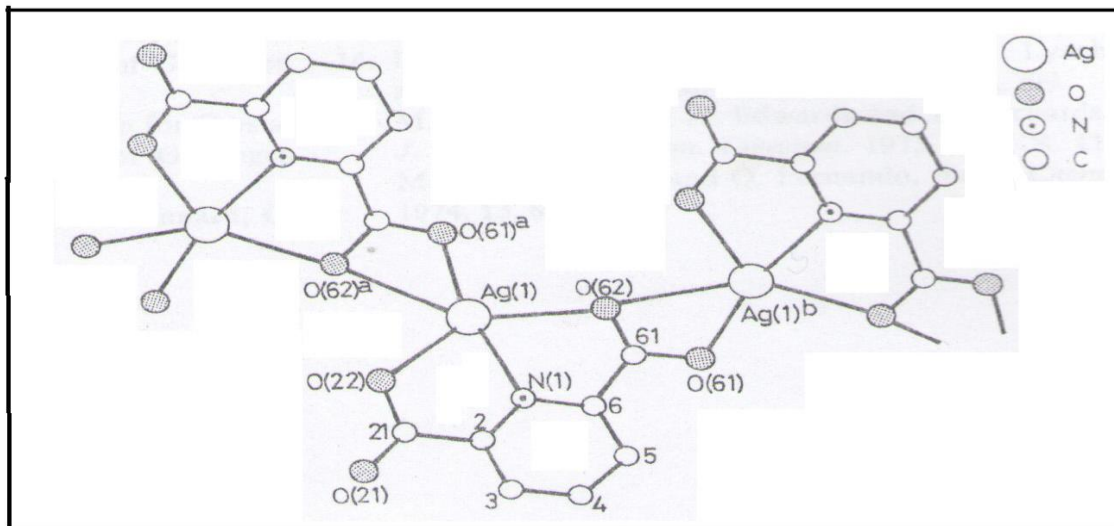


شکل ۷-۱ ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Ag}[\text{Gd}(\text{dipic})_2(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}]$ [۴۱]

1-David goodgame

آقای اسمیت گراهام^۱ در سال ۱۹۹۴ دو کمپلکس نقره (I) را با ۳-پیریدین کربوکسیلیک اسید (نیکوتینیک اسید) و ۶۲-پیریدین دی کربوکسیلیک اسید (دی پیکولونیک اسید) تهیه و توسط پرتونگاری X ساختمان بلوری آنها را تعیین نمود (شکل ۸-۱).

ساختار آمونیوم دی پیکولینات دوآبه $\{NH_4[Ag(dipic)].2H_2O\}_n$ پلیمری بصورت پنج وجهی مسطح و پنج کئوردینه است که نقره در مرکز به نیتروژن و دو اکسیژن لیگاند دی پیکولینات و دو اکسیژن کربوکسیلات لیگاند همسایه متصل می باشد. واحد تکرار شونده در این ساختار شامل $AgNO_4$ متصل به یک نیتروژن، دو اکسیژن لیگاند دی پیکولینات و دو اکسیژن کربوکسیلات لیگاند می باشد [۴۲].



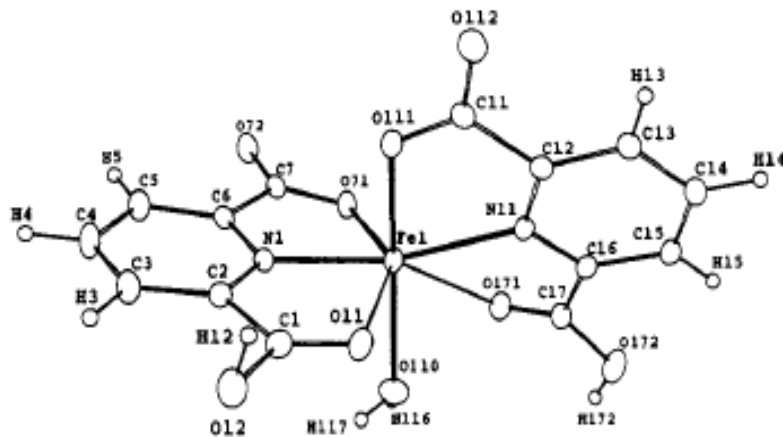
شکل ۸-۱ ساختار مولکولی کمپلکس $[NH_4[Ag(C_7H_3O_4)].2H_2O]_n$ [۴۲]

* در سال ۱۹۹۵ کمپلکس های متعددی از فلز آهن با DPA در PH های گوناگون و نقش پل زندگی گروه کربوکسیلات در مقاله های متعدد بررسی شد.

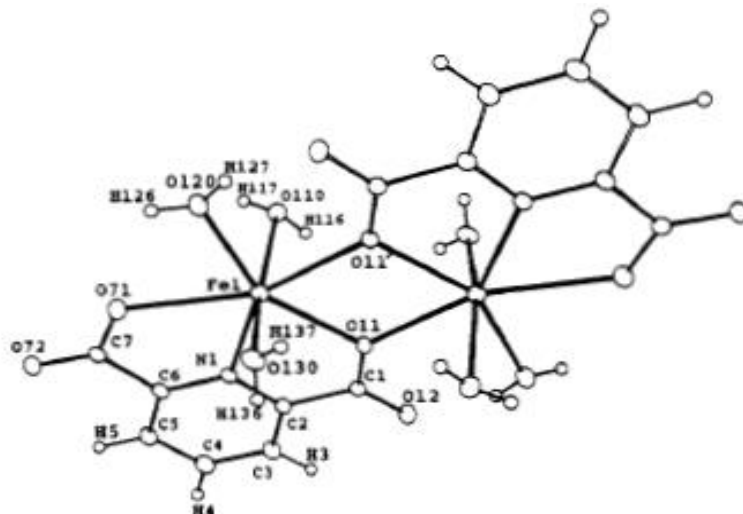
سه ساختار و خواص کمپلکس های تک هسته ای DPA با آهن (II) توسط گاردون^۲ در محیط اسیدی مورد بررسی قرار گرفت. در $PH=5.3$ واکنش $dipicH_2$ (دی پیکولینیک اسید) و نمک مور (آمونیوم

1- Smith Graham
2- Gourdon

آهن(II) سولفات هگزاهیدرات (محصول $[\text{Fe}(\text{Hdipic})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) را می‌دهد، ولی در محیط اسیدی با $\text{PH}=6.25$ واکنش H_2dipic و نمک مور ترکیب دو هسته ای را می‌دهد که در آن نصف $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Hdipic})_2$ و یک اتم اکسیژن با بخش $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}]$ شرکت می‌کند. در محیط اسیدی $\text{PH}=5.85$ از واکنش بین $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ و H_2dipic و $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dipic})_2]^{2-}$ ، بلورهای $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_3(\text{dipic})_4(\text{H}_2\text{dipic})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ حاصل می‌شود بطوری که اکسیژن گروه کربوکسیلات $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dipicH})_2]^{2-}$ عامل بازلوویس است [۴۳]. از واکنش دی‌پیکولینیک‌اسید با نمک مور ترکیب $[\text{Fe}_{13}^{\text{II}}(\text{dipic})_{10}(\text{Hdipic})_6(\text{H}_2\text{O})_{24}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ حاصل شده و به آرامی به کمپلکس تک هسته‌ای هفت کئوردینه $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Hdipic})_2(\text{OH})_2]$ تجزیه می‌شود (شکل ۱-۹). ترکیب اسیدی $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dipic})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ به $[\text{Fe}_3(\text{dipic})_2(\text{H}_2\text{dipic})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ و این محصول به کمپلکس دو هسته‌ای هفت کئوردینه $[\text{Fe}_2(\text{dipic})_2(\text{H}_2\text{dipic})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تجزیه می‌شود (شکل ۱-۱۰) [۴۴].



شکل ۱-۹ ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Hdipic})_2(\text{OH})_2]$ [۴۴]



شکل ۱-۱ ساختار مولکولی کمپلکس $[Fe_2(dipic)_2(H_2dipic)_2(H_2O)_6].2H_2O$ [۴۴]

معمولاً آهن (II) با لیگاندهای پنج دندانه^۱، بصورت هفت کئوردینه^۲ کمپلکس تشکیل می دهد که پنج کئوردینه در سطح و دو کئوردینه دیگر در ناحیه محوری می نشینند.

کمپلکس های هفت کئوردینه Fe^{II} با مشتقات درشت حلقه ۲ و ۶- دی استیل یا دی آمین پیریدین یا مشتقات اترجایی نیز شناخته شده اند [۴۵].

از واکنش دی پیکولینیک اسید با آهن (II) در آب داغ و $PH=5.65$ بلورهای $[Fe_{13}(dipic)_{10}(Hdipic)_6(H_2O)_4].13H_2O$ بدست می آید که سلول واحد آن شامل یک کمپلکس سه هسته، دو نوع کمپلکس دو هسته، و دو تا کمپلکس های تک هسته می باشد [۴۴].

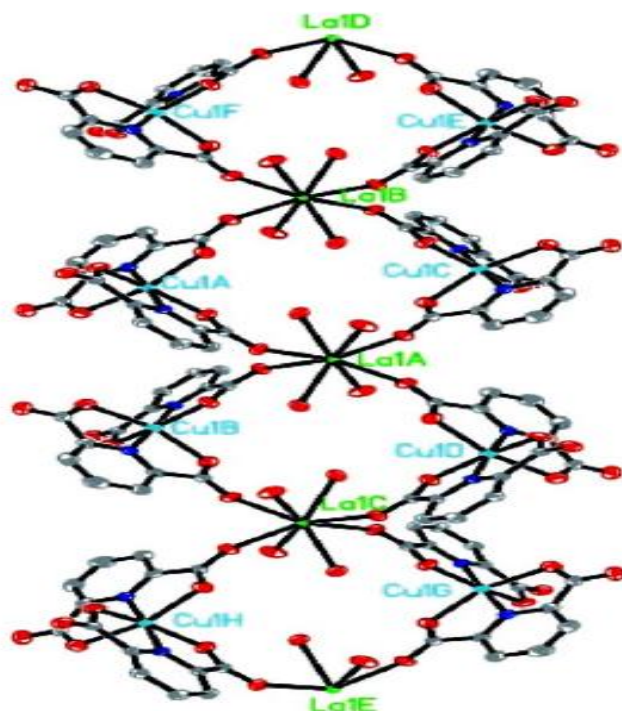
در همین سال از واکنش $[Fe^{II}(Hdipic)_2(H_2O)_3]$ با آب برم در دمای اتاق یک کمپلکس دو هسته- ای با راندمان بالا بدست آمد. این کمپلکس دیمر با HX کمپلکس $[Fe^{II}(Hdipic)(X)(H_2O)_2]$ را تشکیل می دهد [۴۶].

* در دهه های اخیر انواع متفاوتی از زئولیت ها و جامدهای معدنی شبکه ای با حفره ها یا کانالهای به اندازه نانو و اشکال کنترل شده بدلیل کاربردهای بالقوه آنها در داروسازی و اپتوالکتریک توجه زیادی

2- Pentadentate
1- Heptacoordinated

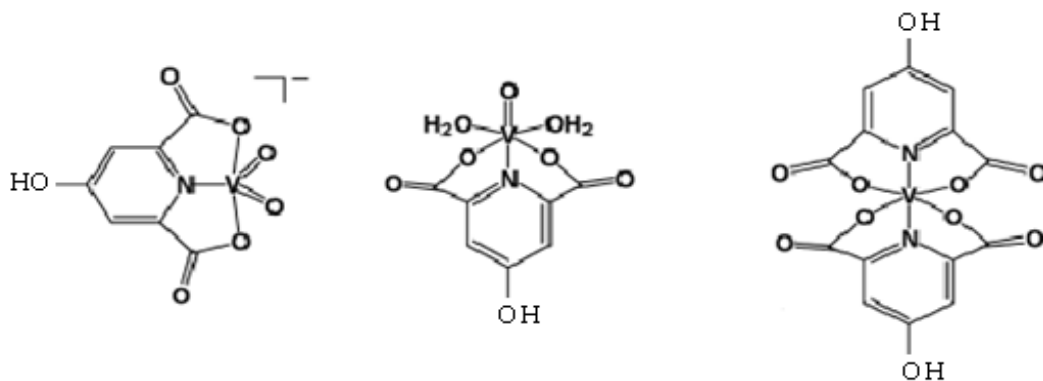
را به خود جلب کرده است. همچنین تهیه پلیمرهای کئوردیناسیونی به عنوان جامدات شبکه زئولیت آلی حاوی لیگاندهای چند عاملی گسترش یافته اند [۴۷].

مثلاً واکنش های حرارتی La_2O_3 و Pr_2O_3 با pyda و CuO ، و آب به نسبت ۱:۲:۴:۳۰۰ سبب تشکیل دو کمپلکس پلیمری Cu(II)-Ln(III) ، با فرمول $[\{\text{Ln}_4\text{Cu}_2(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\text{Ln}=\text{La,Pr}$) شده است (شکل ۱-۱۱) [۴۸].



شکل ۱-۱۱ ساختار مولکولی کمپلکس $[\{\text{Ln}_4\text{Cu}_2(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]_n$ [۴۸]

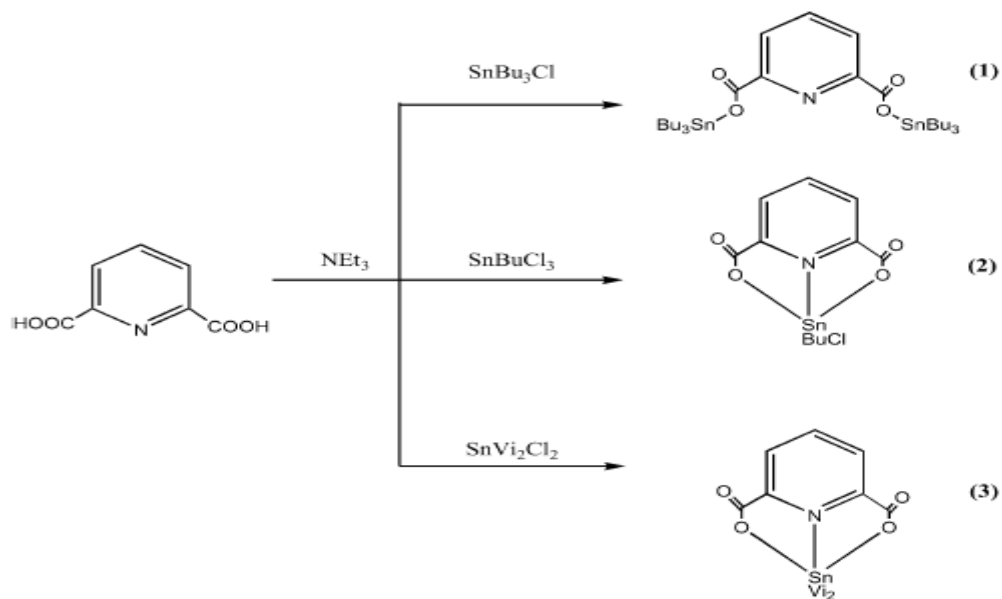
* فعالیتهای بیولوژی انواع کمپلکس های وانادیم (IV) و (V) با دو لیگاند DPA (H_2dipic) و ۴-هیدروکسی DPA ($\text{H}_2\text{dipic-OH}$) توسط توماس جاکواچ^۱ در سال ۲۰۰۳ مورد بررسی قرار گرفت. کمپلکس های وانادیم (V) با این لیگاندها بصورت سه دندانه و با استوکیومتری ۱ به ۱ و وانادیم (IV) با استوکیومتری ۱ به ۱ و ۱ به ۲ تهیه شده است (شکل ۱-۱۲) [۴۹].



شکل ۱- ۱۲ ساختار کمپلکس های وانادیم (IV) و (V) با DPA [۴۹]

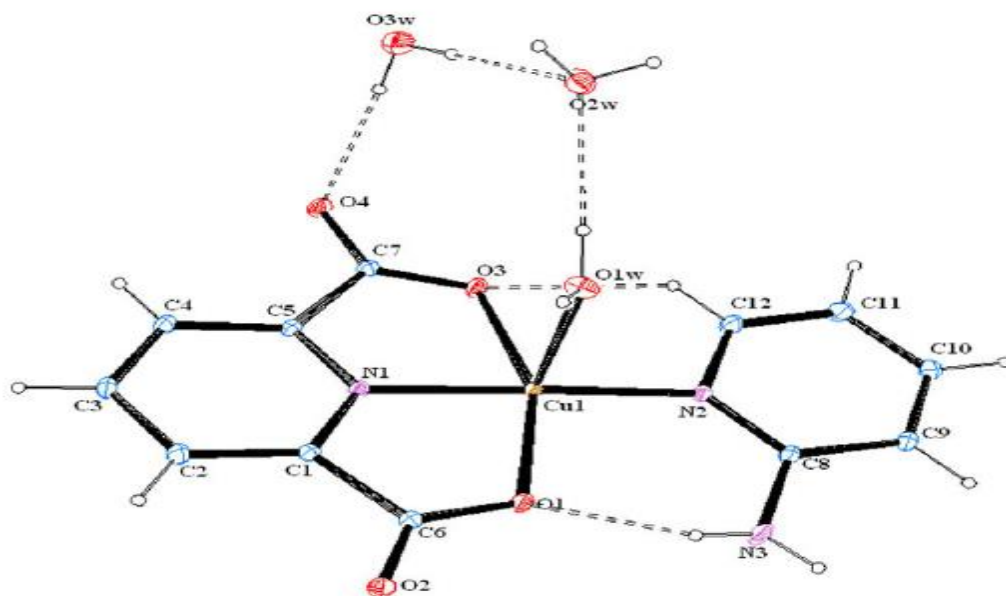
* استفاده از داروهای حاوی فلز که در درمان کلینیکی به کار گرفته می‌شوند از جمله کمپلکس سیس پلاتین و کمپلکس‌های آلی قلع در این راستا مورد مطالعه قرار گرفتند، بطوریکه اغلب کمپلکس‌های قلع با نتایج قانع کننده ای همراه بوده است [۵۰].

سنتز کمپلکس‌های مشتقات آلی قلع (IV) با بکارگیری لیگاند دی پیکولینیک اسید توسط گروه مایا^۱ در سال ۲۰۰۵ انجام گرفت. این کمپلکس‌ها عبارتند از: $[\text{SnBu}_3(\text{H}_2\text{dipic})_2]_n$, $[\text{Sn}(\text{CHCH}_2)_2(\text{H}_2\text{dipic})_2]$ $[\text{SnBuCl}(\text{H}_2\text{dipic})_2]$ آنها بطور کامل توسط طیف بینی NMR,IR شناسایی و ساختار بلوری شان تعیین گردید (شکل ۱-۱۳) [۵۱].



شکل ۱-۱۳ واکنش تهیه کمپلکس های قلع از دی پیکولینیک اسید [۵۱]

* در سال ۲۰۰۹ توسط انیکایا^۱ یک کمپلکس دو هسته ای پل دار مس (II) با مخلوطی از لیگاندها با فرمول $[\text{Cu}(\mu\text{-ap})(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ تهیه شده و بوسیله روشهای طیف بینی مانند IR، UV، آنالیز حرارتی^۲، اندازه گیری مغناطیسی و پراش اشعه x شناسایی شد (شکل ۱-۱۴).

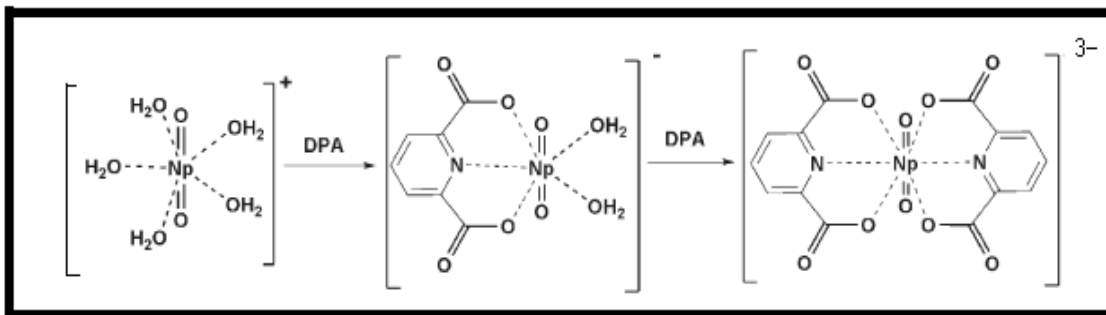


شکل ۱-۱۴ ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Cu}(\mu\text{-ap})(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [۵۲]

1- Yenikaya
2- Thermal analysis

در این کمپلکس مس (II) دارای آرایش هرم مربعی است و کمپلکس حاصله خواص ضد میکروبی و ضد قارچی دارد [۵۲].

در همین سال از واکنش یون NpO_2^+ با دی پیکولینیک اسید در NaClO_4 در دمای اتاق توسط گروه گاکسین تیان^۱ دو کمپلکس $[\text{NpO}_2(\text{DPA})]^-$ و $[\text{NpO}_2(\text{DPA})_2]^{3-}$ بدست آمدند که در انرژی هسته‌ای به کار می‌روند (شکل ۱-۱۵) [۵۳].

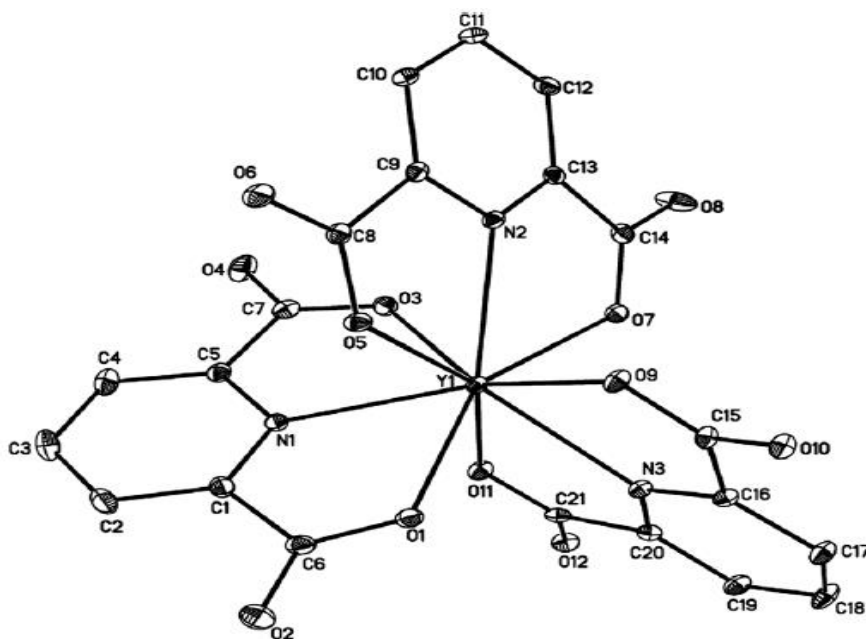


شکل ۱-۱۵ واکنش تهیه کمپلکس های $[\text{NpO}_2(\text{DPA})]^-$ و $[\text{NpO}_2(\text{DPA})_2]^{3-}$ [۵۳]

* تحقیقات متعددی بر روی کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاند کربوکسیلیک اسید هتروسیکل انجام گرفت. مثلاً کمپلکس‌های منگنز بدلیل کاربردشان در سیستم‌های بیولوژیکی مانند پراکسیداز منگنز (MnP)، تیوسولفات اکسیداز منگنز، کاتالاز منگنز، فسفاتاز اسید و سوپر اکسید دیسموتاز منگنز مورد مطالعه قرار گرفته اند.

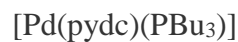
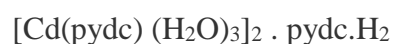
در سال ۲۰۱۰ یک کمپلکس دو هسته ای از دی پیکولینیک اسید با منگنز (II) $[\text{Mn}_2(\text{dipic})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{dipic}$ توسط آقای نجف پور^۲ تهیه شده و بوسیله طیف بینی IR, UV, X-Ray و آنالیز عنصری شناسایی شد [۵۴].

* از ایتريم با دی پیکولینیک اسید دو کمپلکس با فرمول $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{pydc})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Y}_2(\text{pydc})(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ تهیه و ساختارشان به وسیله طیف بینی IR، UV، آنالیز عنصری و پرتو نگار اشعه X شناسایی شد. این کمپلکس‌ها فعالیت ضد میکروبی در مقابل *Bacillus coli* و *Staphylococcus aureus* از خود نشان می دهند (شکل ۱-۱۶) [۵۵].



شکل ۱-۱۶ ساختار مولکولی کمپلکس $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{pydc})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [۵۵]

کمپلکس‌های دیگری از DPA با یونهای واسطه شناسایی شدند که عبارتند از :



۱-۷- سیستم جدید جفت یون پیریدین دار [Pyda.H₂][Pydc]

دی پیکولینیک اسید می تواند به سه نوع لیگاند خنثی (H₂Pydc)، مونوآنیونی (H Pydc) و دی آنیونی (Pydc)²⁻ عمل می کند. این لیگاند توانایی تشکیل کمپلکسهای پایدار با فلزهای اصلی، واسطه و واسطه داخلی را دارد. از طرفی ۶و۲- پیریدین دی آمین (Pyda) می تواند بصورت لیگاند دودندانه خنثی با یونهای فلزات واسطه کمپلکسهای تشکیل دهد. به تازگی سنتز و شناسایی جفت یون خود مجموعه ساز^۱ پیریدین دار [Pyda.H₂][Pydc] گزارش شده است. این جفت یون از واکنش بین دی- پیکولینیک اسید [H₂pydc] و ۶و۲- پیریدین دی آمین [Pyda] در مجاورت تری اتیل آمین (Et₃N) در حلال تتراهیدرو فوران (THF) بدست می آید که بصورت نمک ²⁻ [Pydc] [Pyda.H₂]²⁺ در نظر گرفت.

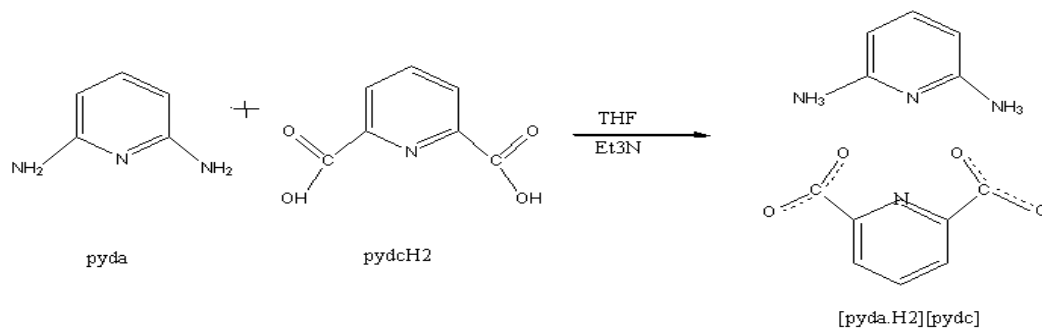
انتقال دو پروتون از دی اسید به دی آمین موجب تشکیل سیستم جفت یونی شامل واحدهای دی کاتیونی و دی آنیونی می شود. پیوندهای هیدروژنی و جفت یونی، واحدهای یونی را به هم ارتباط می دهد. ساختار مولکولی و بلوری این جفت یون بوسیله پرتونگاری اشعه X تعیین شده است بطوری که در سیستم مونوکلینیک^۲ با گروه فضایی P₂/C با چهار جفت یون در سلول واحد متبلور می شود [۵۶].

از ویژگی های این جفت یونی انحلال پذیری آنها در حلالهای قطبی مانند آب و DMSO است. مزیت کار روی ساختارهای کمپلکسهای جفت یونی محول در آب و فلزهای گوناگون این است که نیروهای غیرکوالانسی مداخله کننده در برقراری ساختار بلوری را نشان می دهد. همچنین این اجازه را می دهد تا با تمرکز بر روی عوامل مختلف دخیل در شکل گیری ساختارهای گوناگون، بتدریج این عوامل کنترل شود و بتوان ساختاری از پیش تعیین شده را تهیه کرد، که نهایت آرزوی یک شیمیدان است.

1-Self-assembly
2-Mono clinic

بررسی نقش یون مقابل $[\text{Pyda.H}]^+$ در بنا کردن شبکه ی گسترده ای از پیوندهای هیدروژنی در بلور اهمیت دارد [۵۷].

۱-۷-۱- واکنش تهیهی سیستم جفت یون پیریدین دار $[\text{Pyda.H}_2][\text{Pydc}]$



شکل ۱-۱۷ واکنش تهیهی سیستم جفت یون پیریدین دار $[\text{Pyda.H}_2][\text{Pydc}]$ [۵۸]

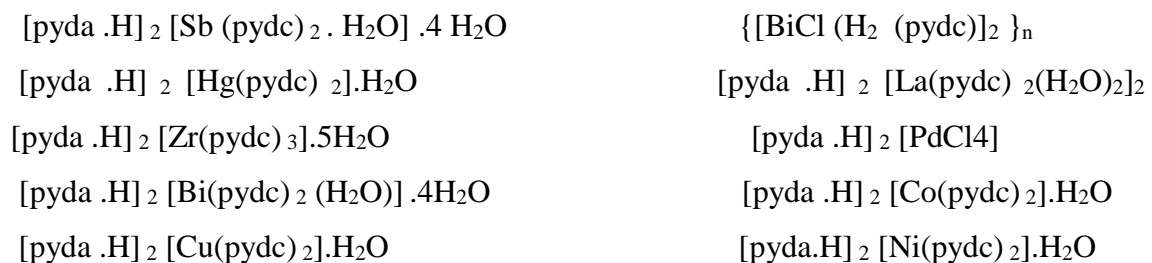
این جفت یون دارای محللهای کئوردینه شونده بسیار مناسب و کارا می باشد و با دیدگاه شیمی کئوردیناسیون، تهیهی ساختارهای جذاب و مفیدی را فراهم نموده که به محققان اجازهی بررسی نیروهای دخیل در شکل گیری بلور یا انباشتگی بلور را می دهد (شکل ۱-۱۷). از تحلیل و مقایسه ی انواع ساختارهای به نسبت مشابه و مشاهده ی تفاوت های جزئی اما مهم، می توان کنترل شکل گیری ساختار را در دست گرفت، که به مهندسی بلور معروف است [۵۸].

۱-۷-۲- کمپلکس های سنتز شده با جفت یون خود-مجموعه ساز $[\text{Pyda.H}_2][\text{Pydc}]$

از بررسی مقاله های محققان معلوم شده که دندانده های مسطح انعطاف پذیر دی پیکولینیک اسید و ۲و۶- پیریدین دی آمین می توانند بصورت جداگانه کمپلکس هایی را با فلزهای واسطه دو و سه ظرفیتی تشکیل دهند. با سنتز و شناسایی کمپلکسی از Bi(III) و Sb(III) با جفت یون خود مجموعه ساز $[\text{H}_2\text{Pyda}][\text{Pydc}]$ و تعیین ساختار آن کمپلکس با این جفت یون و سپس فلزات دیگر مورد

توجه قرار گرفت، که حاصل آن تهیه ی ساختارهای متنوعی از این کمپلکس هاست، برخی از این

کمپلکس ها عبارتند از [۵۹]:



۱-۸- ترکیب ۲- آمینوتیوفنل^۱

این ترکیب به نام ارتوآمینوتیوفنل یا ۲- مرکاپتو آنیلین با فرمول کلی C_6H_7NS دارای جرم مولی ۱۲۵/۱۹، دمای ذوب $27^{\circ}C$ و دمای جوش $234^{\circ}C$ ، در حالت عادی جامدی زرد کهربایی و درجه خلوص ۹۰٪ در شرایط عادی پایدار است. این ماده در آب نامحلول اما در حلال های آلی مانند متانول و دی کلرومتان محلول است. طیف HNMR این ترکیب نوار پروتون گروه SH را در $\delta = 3/17$ ppm، پروتون های گروه NH_2 را در $\delta = 4/02$ ppm و پروتون های حلقه آروماتیک را در $\delta = 6/62 - 6/67$ ppm نشان می دهد [۶۰].

۱-۸-۱- تهیه ۲- آمینوتیوفنل

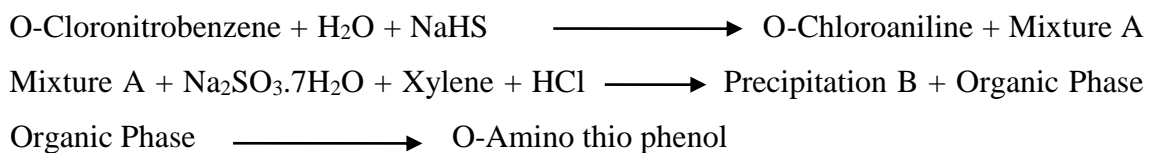
یکی از فرایندهای تهیه ۲- آمینوتیوفنل، کاهش ارتو کلرو نیترو بنزن با هیدروژن سولفید یا سولفید هاست، سپس در حضور سولفیت، هیدروژن سولفیت یا دی سولفیت و دمای $30^{\circ}C$ خنثی شده و در نهایت ۲- آمینوتیوفنل خالص سازی می شود.

اولین مرحله واکنش، مبادله ی کلر در حضور گروه هیدروژن سولفید و سپس کاهش گروه نیترو است. محصول فرعی ارتو کلرو آنیلین است که حدود ۱۰٪ حاصل می شود. این واکنش در دستگاه همزن در محیط اتمسفر نیتروژن و محلول آبی سولفید در حرارت $85^{\circ}C$ بمدت ۴ تا ۶ ساعت رفلکس می شود. برای تنظیم PH از محلول آبی HCl استفاده می شود. خنثی سازی محلول آمینو تیوفنالات در حضور حلال هایی نظیر بنزن، تولوئن، اتیل بنزن یا گزین در دمای صفر تا $30^{\circ}C$ قبل از دمای جوش انجام می شود. عوامل خنثی سازی مناسب سولفوریک اسید و هیدرو کلریک اسید است. بعد از خنثی سازی، فاز آلی از مایع جدا شده و محصول واکنش بوسیله ی تقطیر در خلأ

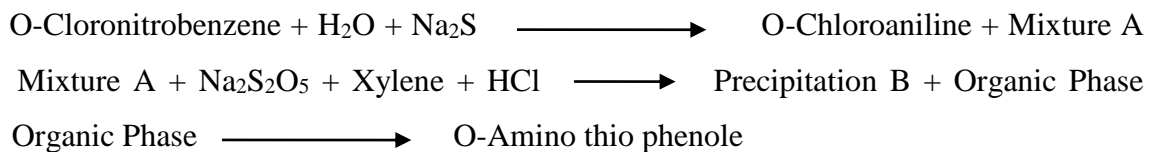
تفکیک می‌گردد. درحقیقت آمینوتیوفنل‌های تجزیه شده در مدت تقطیر حل شده و از مایع اصلی بصورت نمک سدیم آزاد شده و از ناخالصیهای گوگرد و دی سولفید جدا می‌شود.

مواد شروع کننده ی مناسب ممکن است استخلافهایی همچون گروه های آلکیل مثل متیل، اتیل، پروپیل یا اتمهای هالوژن دار باشد. ارتوآمینوتیوفنل موجود در محلول قلیایی بعنوان واسطه به روش های گوناگون با موادی مثل کربن دی سولفید واکنش داده که ۲- مرکاپتوبنزوتیازول می‌دهد. روش های شناخته شده دیگر تهیه ی ارتوآمینوتیوفنل و جدایی محصول وقت گیر، مشکل و گرانبهاست.

۱-۸-۱-۱- از واکنش ارتوکلرو نیترو بنزن با سدیم هیدروژن سولفید: [۶۱]



۱-۸-۱-۲- از واکنش ارتوکلرو نیترو بنزن با سدیم سولفید:



۱-۸-۲- کاربردهای ۲-آمینوتیوفنل

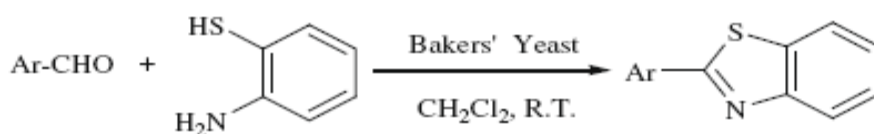
ترکیبات آلی شبیه ۲- آمینو تیو فنل و مشتقات آن در فرایندهای ممانعت از خوردگی بدلیل ویژگی های جذب سطحی جفت الکترونها ی تک قسمتی آمین و تیول و الکترونها ی π حلقه استفاده می‌شود. همچنین واکنش پذیری کمپلکسهای دارای اتمهای دهنده N و S بعنوان عوامل ضد سرطان، ضد قارچ و ضد باکتری بکار می‌روند [۶۲].

این ترکیبات کاربردهای تجاری گوناگونی دارند. مثلاً پارا آمینو تیو فنل حدواسط مهمی برای سنتز داروهایی با خواص تسکین دهنده در مفاصل، ضد مالاریا و مشتقات استروئیدها هستند. آنها در ظهور عکس در عکاسی استفاده می‌شوند. ۲-آمینوتیوفنل بعنوان واسطه‌ی شیمیایی برای تحقیق در شیمی، طب و سنتز انواع داروها بکار می‌رود [۶۰].

۱-۸-۳- واکنش‌های ۲-آمینوتیوفنل

واکنش‌های وابسته به حلقه ارتو آمینو تیو فنل، ترکیب بنزو تiazول^۱ تولید می‌کند که یک محصول صنعتی مهم می‌باشد. بنزوتiazول‌ها دارای استخلاف در موقعیت C₂ شبکه‌های ساختاری مهمی هستند و بدلیل کاربردهای بالقوه بعنوان ضدسرطان، ضد انگل و حسگرهای حساس به نور می‌باشند [۶۳].

۲-آمینوتیوفنل دارای دوگروه عاملی فعال NH₂ و SH است که هر دو خاصیت هسته دوستی خوبی دارد و با مراکز الکترون دوستی واکنش می‌دهند. از تراکم حلقوی آن در دی کلرو متان به کمک مخمر نان ترکیب ۲-آریل‌هتریل‌بنزوتiazول با بازدهی خوبی بدست می‌آید [۶۴].



از ۲-آمینوتیوفنل در سنتز یک مرحله‌ای بنزو تiazول‌ها، وینیل بنزوتiazول‌ها، حلقه سازی با ترکیبات غیراشباع کربونیل‌دار و در واکنش با گروه‌های استری موجود در پلیمرها، با حلقه‌های اکسازول در پلیمرها استفاده می‌کنند [۶۵ تا ۷۰].

1-Benzothiazole

۱-۸-۴- اثرات بیولوژی ۲-آمینوتیوفنل

این ماده در دمای اتاق متراکم و جامد است و در دمای 30°C ذوب شده و روان می گردد. حساسیت نسبت به این ماده بوسیله بخارات در غلظت زیاد هنگام پرت شدن شدید وجود دارد. یک تکنسین آزمایشگاه هنگام کار با این ماده بجز دست ها همه جای بدن خود را پوشیده بود اما بخارات ناشی از آن بعد از ۱۵ روز باعث التهاب پوستی شده بود. علائم آن همراه با اگزما پوستی، گرفتاری صورت، پلک چشم ها، ناحیه ذهنی و شنوایی است. استنشاق بخارات ترکیب ۲-آمینوتیوفنل توسط دانشجوی شیمی مشغول کار در آزمایشگاه باعث حساسیت و التهاب پوستی در او شد [۷۱].

۱-۹- معرفی برخی کمپلکسهای ۲-آمینوتیوفنل

* کمپلکس مسطح مربعی نیکل(II)، $[\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NOS})_2]$ در سال ۲۰۰۲ توسط آقای انسین^۱ تهیه شد. این کمپلکس دارای یک لیگاند بازشیف^۲ مشتق شده از ۲ و ۴-پنتادی اون و ۲-آمینوتیوفنل است. این لیگاند دارای دو بار منفی و سه محل بالقوه دهنده الکترونی است. ساختار کمپلکس بوسیله طیف بینی IR، NMR، جرمی و آنالیز عنصری شناسایی شده است [۷۲].

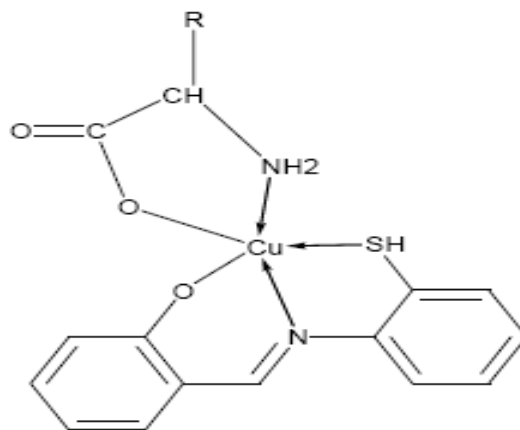
* تعداد زیادی لیگاندهای بازشیف و کمپلکس آنها بدلیل خواص مهمشان مانند توانایی پیوند برگشت پذیر با اکسیژن، فعالیت کاتالیزوری در هیدروژناسیون الفینها، انتقال گروه های آمین و خواص فوتوکرومیک^۳ مورد توجه قرار گرفتند. همچنین اندرکنش یونهای فلزی و آمینواسیدها مدلی جهت واکنش های پروتئین-فلز درطیف وسیعی از سیستمهای بیولوژیکی جالب توجه بوده است. کمپلکسهای سه تایی باز شیف و آمینو اسیدها با یونهای فلزی مهم هستند. همچنین کمپلکسهای مس (II) بدلیل انعطاف پذیری بالا، سهولت تهیه، توانایی پایدار سازی حالت اکسایش غیر معمولی و عملکرد موفقیت آمیز آنها در اطراف فلز و فعالیتهای متنوع مورد توجه قرار گرفتند [۷۳]. به همین منظور کمپلکسهای

1- Ancin

2- Schiff-base complex

3- Photochromic

سه تایی مس (II) با سالیسیلیدن ۲-آمینوتیوفنل (L) و آمینواسیدهایی مانند: گلیسین، آلانین، والین و هیستیدین (AA) در محلول و حالت جامد بررسی شده‌اند. این کمپلکسها دارای فرمول (AA) (L) M بوده که توسط طیف بینی IR، UV، طیف جرمی و آنالیز حرارتی شناسایی شدند. فلز مس پنج کئوردینه دارای آرایش هرمی مربعی^۱ بوده که به آرایش دو هرمی مثلثی^۲ تغییر می یابد (شکل ۱-۱۸) [۷۳].

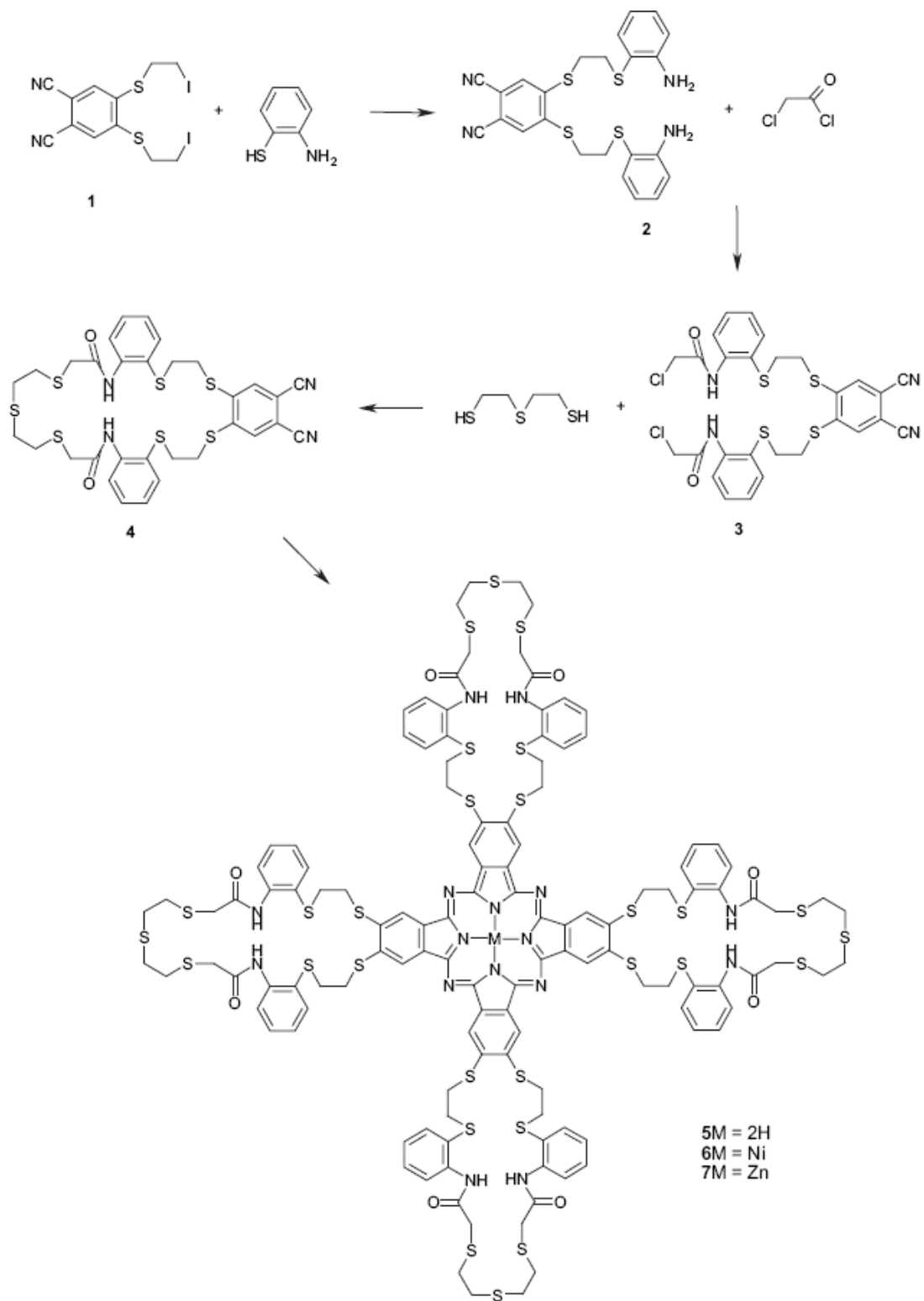


R=H(Gly), CH₃(Ala), C₃H₇(Val) and C₄H₅N₂(His)

شکل ۱-۱۸ ساختار مولکولی کمپلکس [۷۳]Cu (L) (AA)

* از ۲-آمینوتیوفنل برای سنتز فتالوسیانین‌ها و کمپلکسهای مربوط استفاده می‌شود. فتالوسیانین‌ها بعنوان یک رنگدانه استفاده گسترده ای در علم مواد دارند. از آن بعنوان حاملهای بار در دستگاههای فتوکپی و پرینترهای لیزری، همچنین بعنوان موادی برای ذخیره نوری در سالهای اخیر استفاده شده است (شکل ۱-۱۹) [۷۴].

1- Square pyramidal
2- Trigonal bipyramidal



شکل ۱- ۱۹ سنتز کمپلکس فتالوسیانین ها و متالو فتالوسیانین ها از ۲- آمینو تیو فنل [۷۴]

*کمپلکسهای بازشیف فلزات واسطه با لیگاندهای چهار دندانه حاوی ۲-آمینو تیوفنل نیز مورد بررسی قرار گرفتند که در واکنشهای اکسایش کاتالیزوری، فرایند های کاهش الکترو شیمیایی و کاتالیزور توسط متالوآنزیمها بکار می‌روند [۷۵].

از میان آنها کمپلکسهای بازشیف کبالت بدلیل توانایی شان برای تشکیل پیوند برگشت پذیر با O₂ و CO₂، رفتار کاتالیزوری بالقوه برای کاهش الکترو شیمیایی هالیدهای آلی و واکنشهای کاتالیزوری جفت شدن اکسایش فنلها و اکسایش الفینها مورد توجه قرار گرفته اند [۷۶].

به همین جهت در سال ۲۰۰۸ آقای ایلماز^۱ از ۲-آمینو تیو فنل برای سنتز کمپلکسهای بازشیف استفاده کرد. مثلاً کمپلکس تیو بازشیف کبالت(III)، [Co(L)(OH)(H₂O)] سنتز شد و خواص الکتروشیمیایی و اسکپترو شیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفت.

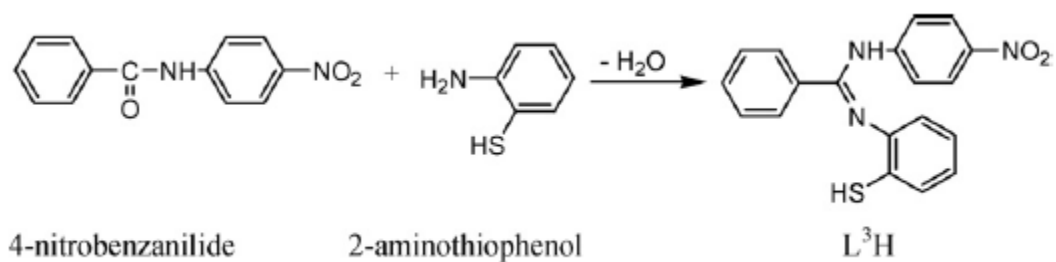
[۷۷] (L= [N,N'-bis(2-aminothiophenol)-1,4-bis(carboxylidene phenoxy) butane])

*در سال ۲۰۰۹ آقای سینگ^۲ کمپلکسهای هشت وجهی و دو هرمی مثلثی قلع (IV) را از واکنش بین دی متیل قلع (IV) دی کلرید با (L³H) و (L⁴H) سنتز کرد که در آن

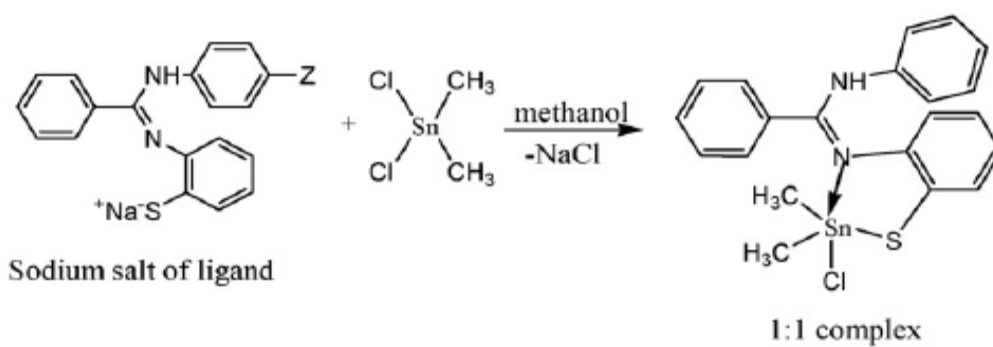
(L³H)=4-nitrobenzanilidebenzothiazoline ، (L⁴H)=4-chlorobenzanilidebenzothiazoline
این کمپلکسها بوسیله هدایت سنجی، طیف بینی IR ، UV و NMR شناسایی شدند (شکل های ۲۰-۱، شکل ۲۱-۱، شکل ۲۲-۱ و شکل ۲۳-۱). فعالیتهای ضد میکروبی این لیگاندها و کمپلکسهای ارگانو قلع (IV) متناظر در مقابل قارچها و باکتریهای متفاوت بررسی شد. همچنین این کمپلکسها در

موش سفید مذکر فعالیت ضد باروری دارند [۷۸].

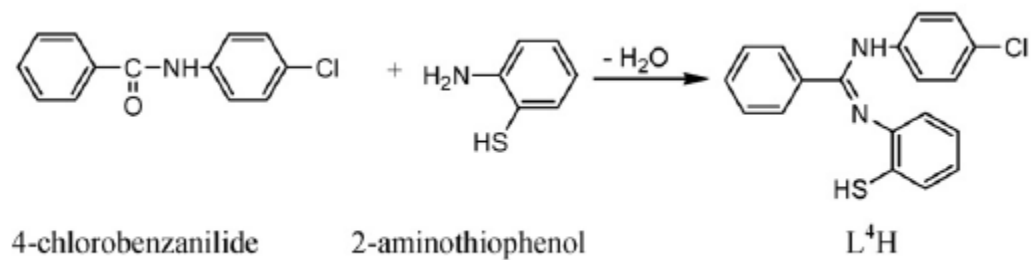
1-Yilmaz
2- Ran Vir Singh



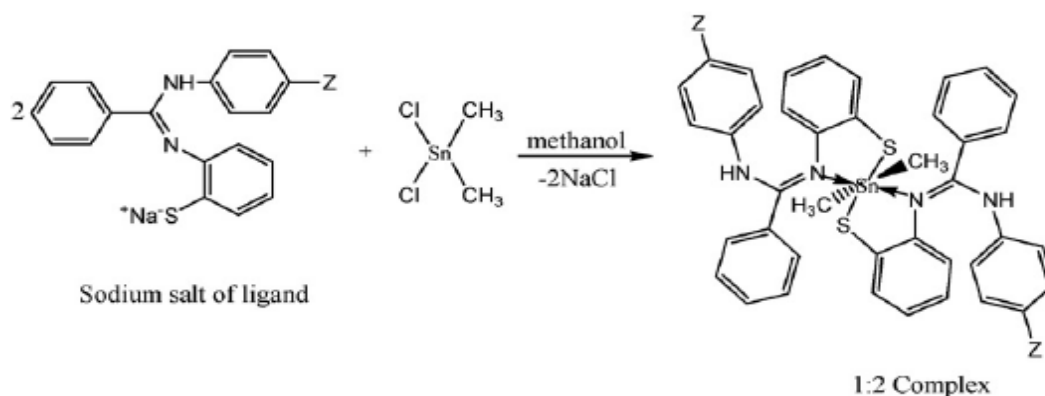
شکل ۱-۲۰ واکنش تهیهی لیگاند (L³H) از ۲-آمینو تیوفنل [۷۸]



شکل ۱-۲۱ واکنش تهیهی کمپلکس [Co(L³H)(oH)(H₂O)] [۷۸]

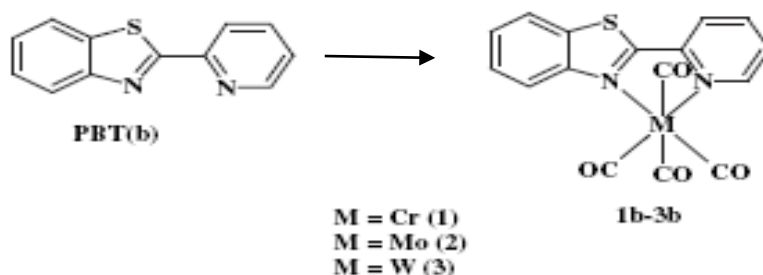


شکل ۱-۲۲ واکنش تهیهی لیگاند (L⁴H) از ۲-آمینو تیوفنل [۷۸]



شکل ۱-۲۳ واکنش تهیهی کمپلکس $[Co(L^4H)(OH)(H_2O)]$ [۷۸]

* در سال ۲۰۰۹ کمپلکسهای تتراکربنیل کروم، مولیبدن و تنگستن $[M(CO)_4(PBT)]$ با ۲-پیریدین بنزوتیازول (PBT) سنتز و با روش های طیف بینی شناسایی شدند که رفتار کاتالیزوری در صنعت دارند (شکل ۱-۲۴) [۷۹].



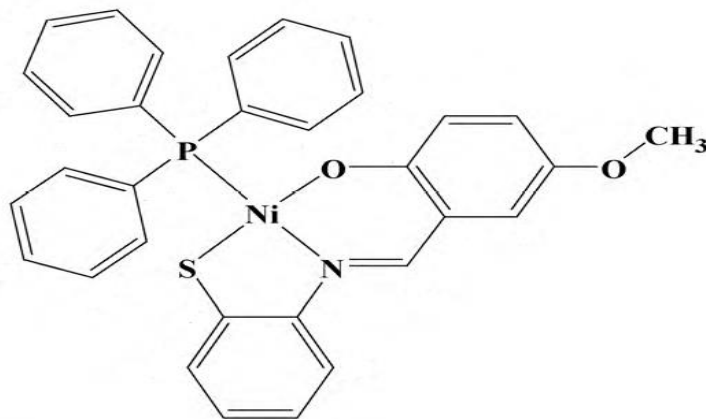
شکل ۱-۲۴ واکنش تهیهی کمپلکس $[M(CO)_4(PBT)]$ [۷۹]

* کمپلکسهای نیکل با لیگاندهای باز شیف حاوی اتمهای دهنده N و S توجه ویژه ای را به خود جلب کرده اند. زیرا کره کئوردیناسیون نیکل در متالو پروتئینهای نظیر (۲-مرکاپتواتانل اوره آز) و هیدروژناز نیکل و آهن دارای جایگاه فعال با اتمهای دهنده N و S می باشند [۸۰].

آقای تامیز^۱ در سال ۲۰۱۰ کمپلکس نیکل(II) تک هسته ای $[Ni(L)(OH)(PPh_3)]$ را تهیه کرده و بوسیله طیف بینی عنصری IR ، UV ، NMR و پرتو نگاری اشعه X شناسایی کرد. این کمپلکس دارای ساختار مسطح مربعی است (شکل ۱-۲۵) [۸۱].

(L = N-(2-mercaptophenyl)-4-methoxysalicylideneimine)

1- Tamizh



شکل ۱-۲۵ ساختار مولکولی کمپلکس [Ni(L)(OH)(PPh₃)] [۸۱]

۱۰-۱- معرفی لیگاندهای L1 و L2

S',S-بیس(۲-آمینو تیوفنوکسی)-۶و۲-پیریدین دی کربوکسیلات اتان (L1)^۱

N',N-بیس(۲-تیوفنل)-۶و۲-پیریدین دی کربوکسامید (L2)^۲

با آگاهی از فعالیتهای ضد قارچی و ضد میکروبی این دسته ترکیبات در این پروژه ابتدا از اندرکنش

۲-آمینو تیوفنل در مجاورت ۱و۲-دی بر مواتان با دی پیکولینیک اسید لیگاند L₁ تهیه و سپس

کمپلکس این لیگاند با یون های Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} سنتز شدند.

همچنین از واکنش ۲-آمینو تیوفنل با دی پیکولینیک اسید، لیگاند L₂ تهیه شد. کمپلکسهای این

لیگاند نیز با یونهای Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} سنتز شد. شناسایی این دو لیگاند و

کمپلکسهای آن به روش آنالیز عنصری، هدایت سنجی، طیف بینی IR، ¹HMR، ¹³CNMR، طیف

جرمی و داده های UV انجام گرفت.

1- S,S'-bis(2-Amino thiophenoxy)-2,6-pyridine dicarboxylate ethane
2-N,N'-bis(2- thiophenol)-2,6-pyridine dicarboxamide

فصل دوم

بخش تجربی

۲-۱- مقدمه

همانطور که در فصل یک نیز گفته شد ترکیب دی‌پیکولینیک‌اسید یا DPA می‌تواند برای تشکیل کی‌لیت‌های پایدار بصورت دودندانه، سه دندان‌ه و حتی پل ساز عمل کند و با اکثر فلزات واسطه حتی برخی فلزات اصلی کمپلکس‌های پایدار تشکیل دهد به طوری که این کمپلکس‌ها فعالیت‌های شیمیایی و بیولوژیکی گوناگونی از خود نشان می‌دهند از جمله: پایدار نمودن حالات اکسایش غیر معمول فلزات، ممانعت از خوردگی، برطرف کردن آلودگی از راکتورهای هسته‌ای، کاتالیزگرهای یکنواخت، کاتالیزگر جهت آبکافت RNA و درمان برخی از سرطان‌ها [۱۶].

همچنین ترکیب ۲-آمینوتیوفنل (2-Amtph) و مشتقات آن در فرایندهای حفاظت از خوردگی به کار رفته و کمپلکس‌های آن نیز به‌عنوان عوامل ضد قارچ، ضدباکتری و ضدسرطان استفاده می‌شوند. لیگاندهای L1, L2 که در این پروژه سنتز و شناسایی شده‌اند از واکنش تک ظرفی سه ماده DPA، ۲-آمینوتیوفنل و ۱و۲-دی‌برمو اتان ($C_2H_4Br_2$) در حلال متانول حاصل می‌شوند که مهمترین کاربرد بیولوژی آن در شکستن DNA و بعنوان ضد سرطان می‌باشد.

[L1=S,S'-bis(2-Amino thiophenoxy)-2,6-pyridine dicarboxylate ethane]

[L2=N,N'-bis(2- thiophenol)-2,6-pyridine dicarboxamide]

۲-۲- مواد شیمیایی لازم

دی‌پیکولینیک‌اسید (DPA)، ۲-آمینوتیوفنل (2-Amtph)، ۱و۲-دی‌برمو اتان ($C_2H_4Br_2$)، منگنز(II) کلرید چهار آبه ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)، آهن (III) کلرید شش آبه ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، کبالت (II) کلرید شش آبه ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)، نیکل (II) کلرید شش آبه ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)، روی کلرید ($ZnCl_2$) و مس(II) کلرید دو آبه ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) که همگی از شرکت مرک (Merck) و آلدريج (Aldrich) خریداری شدند، و به همان صورت مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۳- حلال های مورد استفاده

متانول (CH_3OH)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، کلروفرم (CH_2Cl_2)، استون ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)، کربن تتراکلرید (CCl_4)، تولوئن (C_7H_8)، دی متیل سولفوکسید (DMSO) که این مواد نیز از شرکت مرک (Merck) خریداری شدند، و به همان صورت مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۴- دستگاه های مورد استفاده

۲-۴-۱- طیف سنجی IR

از دستگاه shimadzu IR مدل ۴۷۰ جهت تهیه طیف های مادون قرمز استفاده شد. که برای نمونه های جامد قرص یکنواخت و شفاف از مخلوط پتاسیم برمید، KBr با درجه خلوص طیف سنجی و مقدار بسیار کمی از نمونه در محفظه مخصوص تهیه شد و این قرص برای گرفتن طیف در دستگاه قرار داده شد. سپس با دستگاه طیف نمونه ثبت گردید.

۲-۴-۲- طیف سنجی UV-Vis

دستگاه بکارگرفته از نوع shimadzu مدل ۱۶۰ بود. در ابتدا برای تصحیح اثرات حلال بوسیله ی دو سل کوارتزی یک سانتیمتری و در دمای اتاق از حلال مربوطه خط زمینه گرفته و سپس با جایگزین کردن سل نمونه به جای سلی که در معرض نور لامپ قرار دارد طیف جذبی نمونه ها بدست آمد. کلیه تغییرات طیفی بوسیله ی طیف سنج UV-Vis گرفته شده و بوسیله کامپیوتر ثبت گردید.

۲-۴-۳- طیف سنجی $^{13}\text{CNMR}$, $^1\text{HNMR}$

طیف $^{13}\text{CNMR}$, $^1\text{HNMR}$ با استفاده از دستگاه Bruker 400 , Uldrashield با Avance III در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره (DMSO) گرفته شده است.

چندگانگی قله‌ها بصورت S به معنای یکتایی ، d به معنای دوتایی ، t به معنای سه تایی و m به معنای چند تایی مشخص شده‌اند.

۴-۴-۲- دستگاه هدایت سنج

دستگاه هدایت سنج مورد استفاده از شرکت Jenway مدل 4020 بود. این دستگاه هر بار با محلول پتاسیم کلرید 0.001M کالیبره گردید، هدایت یون های موجود در محلول میان دو الکتروود پلاتین اندازه گیری شد. غلظت محلول های کمپلکس 0.001M در حلال متانول تهیه شد.

۴-۵- دستگاه طیف سنج جرمی یا MASS

دستگاه طیف سنج جرمی مورد استفاده از شرکت Agilent technology (HP) و مدل 5973 Network Mass Selective Detector می‌باشد که خصوصیات کامل آن در زیر آورده شده است.

Instrument Specifications:

Manufacturer Company: Agilent Technology (HP)

1. MS Model: 5973 Network Mass Selective Detector

2. Ion source: Electron Impact (EI)

70eV

3. Ion source temperature: 230°C

4. Analyzer: Quadrupole

5. Analyzer temperature: 230°C

۴-۶- دستگاه ICP

دستگاه ICP مورد استفاده از شرکت ICP Integra XL و از نوع مجزا خان یا تک تک خان بود. ابتدا محلولی از کمپلکس با غلظت 10 ppm تهیه سپس درصد فلز موجود در نمونه اندازه گیری شد.

۲-۵- تهیه لیگاند S', S- بیس (۲-آمینوتیوفنوکسی) - ۲ و ۶- پیریدین دی کربوکسیلات اتان

(L1) و کمپلکس های آن

۲-۵-۱- تهیه لیگاند L1

برای تهیه لیگاند L1 حدود ۰/۷۵۲ گرم (۴ میلی مول) ۲- برمواتان ($C_2H_4Br_2$) در ۵ میلی لیتر متانول در یک بالن ته گرد حل شد. سپس یک گرم (۸ میلی مول) ۲-آمینوتیوفنل در ۵ میلی لیتر متانول حل شده و قطره قطره با دقت به بالن اضافه شد. در ابتدا محلول زرد کم رنگ تشکیل گردید. بالن محتوی این محلول در حمام پارافین با دمای $75^{\circ}C$ سه ساعت رفلاکس شد. از محلول زرد حاصل از رفلاکس بعد از ۲ ساعت قرار گرفتن در دمای اتاق و زیر هود بلورهای زرد رنگی حاصل گردید که با آب سرد و چند قطره متانول شستشو داده شد و نمک برم ناخالص بصورت محلول در آب از محصول جدا شد و جهت اطمینان از حذف آن با چند قطره محلول $AgNO_3$ تست گردید. در مرحله ی بعد حدود ۰/۶۸ گرم (۴ میلی مول) دی پیکولینیک اسید (DPA) در ۱۵ میلی لیتر متانول داغ داخل یک بالن ته گرد در حال همزدن حل شد. بلورهای زرد مرحله قبل نیز در ۱۰ میلی لیتر متانول در بشر کوچک حل شده و سپس بصورت قطره قطره و با دقت به بالن ته گرد اضافه گردید، مجدداً محلول زرد رنگی حاصل شد. این محلول به مدت ۸ ساعت در حمام پارافین و دمای $75^{\circ}C$ رفلاکس گردید. پس از اتمام واکنش محلول زرد رنگ حاصل در دمای اتاق به مدت ۳ ساعت نگه داری شد تا در پایان بلورهای زرد رنگی حاصل گردید. سرانجام بلورها با چند قطره متانول و اتر شسته شده و بعد از خشک شدن به ظرف نمونه منتقل شد. تست TLC بر روی محصول ظهور یک لکه را نشان داد. وزن بلور زرد رنگ حاصل (لیگاند) ۱/۰۶ گرم، راندمان محصول ۶۵/۵٪ و دمای ذوب برابر $215^{\circ}C$ تا $218^{\circ}C$ بود.

این لیگاند در متانول، اتانول، استون، استون نیتریل، DMF و DMSO محلول ولی در آب و کلروفرم نامحلول بود.

طیف IR لیگاند L1 در شکل ۳-۳، طیف $^1\text{H-NMR}$ در شکل ۴-۳، طیف $^{13}\text{C-NMR}$ در شکل ۶-۳، طیف UV-Vis در شکل ۷-۳ و طیف جرمی در شکل ۸-۳ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}) : 3400 , 3300 , 3050 , 2800 , 1715, 1700 , 1620 , 1580 , 1470 , 1300 , 1150 , 750

UV- Vis (CH_3OH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)) : 222 (9744) , 322 (1524)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO /ppm) : 8.15-8.25 (m , 3H , py) , 7.17 (d , 2H , Ar) , 7.04 (t , 2H , Ar)

6.72 (d , 2H , Ar) , 6.48 (t , 2H , Ar) , 3.5 (b , 2H , NH) , 2.79 (s , 4H , CH_2S)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO/ppm) : 33.67 (CH_2S) , 114.87-135.45 (6C , Ar) , 139.69-149.92

(5C , py) , 165.94 (C=O)

۲-۵-۲- تهیه‌ی کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$

در حدود ۰/۴ گرم (یک میلی‌مول) لیگاند L1 در ۱۰ میلی‌لیتر متانول داغ داخل بالن ته‌گرد حل شد. در ظرف دیگری ۰/۲۳۷ گرم (یک میلی‌مول) نیکل (II) کلرید شش آبه، $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۵ میلی‌لیتر متانول حل شده، قطره قطره و به آرامی به بالن حاوی لیگاند اضافه شد و محلولی به رنگ سبز پسته‌ای بدست آمد. این محلول در حمام پارافین با دمای 100°C طی ۷ ساعت رفلاکس گردید و در پایان واکنش محلول به بشر منتقل شده و بعد از تبخیر حلال طی یک ساعت در دمای اتاق رسوب سبز پسته ای باقی ماند. رسوب حاصل با متانول و اتر شسته و سپس خشک شد. وزن رسوب ۰/۳۴ گرم، راندمان ۶۳٪ و دمای ذوب 295°C بود. اندازه گیری درصد نیکل رسوب توسط دستگاه ICP برابر ۱۱/۶٪ بود. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال متانول $\lambda_M = 214 \Omega^{-1}$ $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ اندازه گیری شد.

این کمپلکس در متانول، اتانول و DMSO محلول، در استون و استونیتریل کم‌محلول و در آب نامحلول بود.

طیف IR کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$ در شکل ۳-۱۱، طیف $^1\text{H NMR}$ در شکل ۳-۱۲، طیف $^{13}\text{C NMR}$ در شکل ۳-۱۳ و طیف UV-Vis در شکل ۳-۱۴ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}) : 3400 , 3300 , 3050 , 2800 , 1620 , 1580 , 1500 , 1470 , 1440 , 1400 , 1080 , 750 , 680 , 550 , 470 , 420

$^1\text{H NMR}$ (DMSO/ppm) : 8.11-8.20 (m , 3H , py) , 7.16 (d , 2H , Ar) , 7.04 (t , 2H , Ar), 6.75 (d , 2H , Ar) , 6.54 (t , 2H , Ar) , 3.53 (b , 2H , NH) , 2.80 (s, 4H , CH_2S)

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO/ppm) : 33.74 (CH_2S) , 116.19-131.42(6C,Ar) , 135.13-148.49

(5C, py) , 165.82 (C=O)

UV- Vis (CH_3OH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)) : 229 (2485) , 345 (707) , 380 (178)

۳-۵-۲- تهیه‌ی کمپلکس $[\text{MnL1}]\text{Cl}_2$

در حدود ۰/۴ گرم (یک میلی‌مول) لیگاند L1 در ۱۰ میلی لیتر متانول داغ داخل بالن ته‌گرد حل شد. در ظرف دیگر ۰/۲۴۵ گرم (یک میلی‌مول) نمک منگنز (II) کلرید چهار آبه، $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در ۸ میلی لیتر متانول حل شده، قطره قطره و با دقت به بالن حاوی لیگاند اضافه گردید. سپس مخلوط در حمام پارافین با دمای 100°C به مدت ۷ ساعت رفلکس شد. بعد از سرد شدن رسوب سفید حاصل صاف و با متانول شسته و در نهایت خشک گردید. وزن رسوب ۰/۳۷ گرم، راندمان ۶۳٪ و تا قبل از رسیدن دمای 300°C تجزیه گردید. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال متانول، $\lambda_M = 205 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ اندازه گیری شد. همچنین این کمپلکس در متانول، اتانول، استون، کلروفرم، تولوئن، کربن تترا کلرید و آب نامحلول اما در DMSO داغ کم محلول بود.

طیف IR کمپلکس $[\text{MnL1}]\text{Cl}_2$ در شکل ۳-۱۶ و طیف UV-Vis در شکل ۳-۱۷ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}) 3500-2500 , 3350 , 3200 , 2820, 1620 , 1590 , 1570 , 1440 , 1390 , 1370 , 1275 , 1190 , 1080 , 1015 , 900 , 720 , 540 , 440

UV- Vis (CH_3OH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)) : 217 (8750) , 330 (2000)

۲-۵-۴- تهیهی کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

در حدود ۰/۴ گرم (یک میلی مول) لیگاند L1 در ۱۰ میلی لیتر متانول داغ داخل بالن ته گرد حل شد. در ظرف دیگری ۰/۲۷ گرم (یک میلی مول) نمک آهن(III) کلرید شش آبه $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۸ میلی لیتر متانول حل شده، قطره قطره و با دقت به بالن حاوی لیگاند اضافه گردید و محلولی به رنگ قرمز مایل به قهوه ای بدست آمد. این محلول در حمام پارافین با دمای 100°C طی ۱۲ ساعت رفلکس شد و در پایان محلولی به رنگ سبز تیره حاصل گردید. محلول به بشر منتقل شده و بعد از تبخیر حلال طی یک ساعت رسوبی سیاه رنگ باقی ماند. در آخر رسوب با متانول و اتر شسته و سپس خشک شد. وزن رسوب ۰/۳۷ گرم، راندمان ۶۵٪ و دمای ذوب 150°C بود. مقدار درصد آهن اندازه گیری شده این کمپلکس به وسیله دستگاه ICP برابر ۶/۶۵٪ بود.

هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال متانول $\lambda_M = 160 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ اندازه گیری شد. به علاوه این کمپلکس در متانول، اتانول، استون و DMSO محلول، اما در آب و کلروفرم نامحلول بود.

طیف IR کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ در شکل ۳-۱۹ و طیف UV-Vis در شکل ۳-۲۰ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}): 3450 , 3350 , 2800 , 2550 , 1720 , 1600 , 1570 , 1500 , 1470 , 1430 , 1340 , 1255 , 1070 , 750 , 550 , 450

UV-Vis (CH_3OH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 221(27000) , 302 (10750) , 500 (810)

۲-۵-۵- تهیهی کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

در حدود ۰/۴ گرم (یک میلی مول) لیگاند L1 در ۱۰ میلی لیتر متانول داغ داخل بالن ته گرد حل شد. در ظرف دیگری ۰/۲۷ گرم (یک میلی مول) کبالت(II) کلرید شش آبه $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۵ میلی لیتر متانول حل شده، قطره قطره و به آرامی به بالن حاوی لیگاند اضافه گردید و محلولی به رنگ

عنابی بدست آمد. این محلول در حمام پارافین با دمای 100°C طی ۱۲ ساعت رفلکس شد و در پایان محلول قهوه‌ای مایل به سیاه حاصل گردید. محلول به بشری منتقل شده و بعد از تبخیر حلال طی یک ساعت در دمای اتاق رسوب سبز یشمی رنگی باقی ماند. رسوب حاصل با متانول و اتر شسته و سپس خشک گردید. وزن رسوب $0/35$ گرم، راندمان 66% و دمای ذوب آن 195°C بود. هدایت مولی محلول $0/001$ مولار کمپلکس در حلال متانول $\lambda_M = 153 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ اندازه‌گیری شد. این کمپلکس در متانول، اتانول، استون، استونیتریل و DMSO محلول، ولی در کلروفرم نامحلول بود. طیف IR کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ در شکل ۳-۲۲، طیف $^1\text{H NMR}$ در شکل ۳-۲۳ و طیف UV-Vis در شکل ۳-۲۴ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}): 3420, 3335, 3050, 2800, 1610, 1560, 1500, 1475, 1440, 1390, 1075, 750, 680, 550, 470, 450

$^1\text{H NMR}$ (DMSO/ppm): 8.06-8.17 (m, 3H, py), 7.01 (t, 2H, Ar), 6.97 (d, 2H, Ar), 6.64 (d, 2H, Ar), 6.36 (t, 2H, Ar), 3.93 (b, 2H, NH), 3.14 (s, 4H, CH_2S)

UV-Vis (CH_3OH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)): 218 (44080), 306 (15020), 362 (740), 485 (280)

۲-۵-۶- تهیه‌ی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$

$0/4$ گرم (یک میلی‌مول) لیگاند L1 در ۱۰ میلی لیتر متانول داغ داخل بالن ته گرد حل شد. در ظرف دیگری $0/27$ گرم (یک میلی‌مول) مس (II) کلرید دو آبه، $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در ۸ میلی لیتر متانول داغ حل شده، قطره قطره و به آرامی به بالن حاوی لیگاند اضافه گردید و محلولی به رنگ سبز یشمی‌سپس سیاه بدست آمد. محلول در حمام پارافین با دمای 100°C طی ۱۲ ساعت رفلکس شد. در پایان محلول سیاه حاصل به بشر منتقل شده و بعد از تبخیر حلال طی یک ساعت در دمای اتاق رسوب سیاه رنگی باقی ماند. رسوب حاصل با متانول و اتر شسته و سپس خشک گردید. وزن رسوب $0/34$ گرم، راندمان 58% و دمای ذوب 160°C بود.

هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال متانول $\lambda_M = 24.6 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ اندازه‌گیری شد. این کمپلکس در کلروفرم، استون، استون نیتریل و آب نامحلول ولی در DMSO و متانول کم محلول بود.

طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$ در شکل ۳-۲۶ و طیف UV-Vis در شکل ۳-۲۷ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}) : 3420 , 3330 , 1715 , 1700 , 1600 , 1580 , 1540 , 1475 , 1450 , 1070 , 745 , 620 , 440

UV-Vis (CH_3OH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) : 215 (20170) , 302 (8130) , 376 (167) , 420 (157)

۵-۷- تهیه‌ی کمپلکس $[\text{ZnL1}]\text{Cl}_2$

۰/۴ گرم (یک میلی‌مول) لیگاند L1 در ۱۰ میلی‌لیتر متانول داغ داخل بالن ته گرد حل شد. در ظرف دیگری ۰/۲۲ گرم (یک میلی‌مول) روی کلرید، ZnCl_2 در ۶ میلی‌لیتر متانول حل شده، قطره قطره و به آرامی به بالن حاوی لیگاند اضافه شد و مخلوطی کرمی رنگ بدست آمد. این محلول در حمام پارافین با دمای 100°C به مدت ۱۲ ساعت رفلکس گردید. در پایان مخلوط واکنش صاف شده و رسوب قهوه ای کم رنگ بدست آمد. رسوب حاصل با متانول و اتر شسته و سپس خشک شد. وزن رسوب ۰/۲۹ گرم، راندمان ۴۹٪ و تا قبل از 350°C تجزیه گردید. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال DMSO $\lambda_M = 210 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ اندازه‌گیری شد.

این کمپلکس در متانول، اتانول، تولوئن، کربن تترا کلرید، کلروفرم، استون، استون نیتریل و آب نامحلول ولی در DMSO داغ محلول بود. این ترکیب به وسیله‌ی طیف IR و هدایت سنجی شناسایی شد.

طیف IR کمپلکس $[\text{ZnL1}]\text{Cl}_2$ در شکل ۳-۲۹ و طیف UV-Vis در شکل ۳-۳۰ آورده شده است.

IR (KBr/ Cm^{-1}) : 3600-3300 , 3400 , 3050 , 1660 , 1600 , 1590 , 1450 , 1390 , 1075 , 740 , 680 , 600 , 420

UV-Vis (CH_3OH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) : 248 (2216) , 311 (1591)

۲-۶- تهیه لیگاند N',N- بیس (۲-تیوفنل)-۶و۲- پیریدین دی کربوکسامید (L2)

و کمپلکس‌های آن

۲-۶-۱- تهیه لیگاند L2

برای تهیه لیگاند L2، حدود ۰/۳۴ گرم (۲ میلی‌مول) دی‌پیکولینیک‌اسید داخل بالن ته‌گرد با ۱۰ میلی‌لیتر متانول داغ ضمن هم‌زدن حل شده و محلول بی‌رنگ بدست آمد. در ظرف دیگر ۰/۵ گرم (۴ میلی‌مول) ۲-آمینو تیوفنل در ۵ میلی‌لیتر متانول حل شده و قطره قطره با دقت به بالن قبلی اضافه گردید و محلول زرد کم رنگ حاصل شد. بالن محتوی این محلول در حمام پارافین در دمای 75°C به مدت ۶ ساعت رفلکس گردید و در پایان واکنش محلولی زرد رنگ بدست آمد. از این محلول بعد از ۳ ساعت در دمای اتاق و زیر هود بلورهای زرد رنگی حاصل شد که با چند قطره متانول و اتر شسته و سپس خشک گردید. تست TLC بر روی محلول ظهور یک لکه را نشان داد. وزن بلور زرد (لیگاند) ۰/۴۶ گرم، راندمان ۶۰٪ و دمای ذوب 225°C بود. این لیگاند در متانول، اتانول و DMSO محلول ولی در آب نامحلول بود.

طیف IR لیگاند L2 در شکل ۳-۳۲، طیف $^1\text{H NMR}$ در شکل ۳-۳۳، طیف UV-Vis در شکل ۳-۳۵ و طیف جرمی در شکل ۳-۳۶ آورده شده اند.

IR (KBr/ cm^{-1}): 3450, 3370, 3050, 1700, 1600, 1570, 1520, 1475, 1300, 1160, 750

UV-Vis (CH_3OH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$) $\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 214 (76280), 270 (18120)

$^1\text{H NMR}$ (DMSO/ ppm): 8.15-8.25 (m, 3H, py), 7.14 (d, 1H, Ar), 7.08 (t, 1H, Ar), 7.00 (d, 1H, Ar), 6.93 (t, 1H, Ar), 6.72 (d, 1H, Ar), 6.70 (d, 1H, Ar), 6.48 (t, 1H, Ar), 6.42 (t, 1H, Ar), 3.75 (b, 2H, NH), 3.17 (s, 2H, SH)

۲-۶-۲- تهیه کمپلکس‌های L2

برای تهیه‌ی کمپلکس‌های لیگاند L2 برخلاف روش‌های قبلی، از روش همزمان یا templet استفاده شده است. جهت تهیه هریک از کمپلکس‌ها ابتدا در حدود ۰/۱۷ گرم (یک میلی‌مول) دی‌پیکولینیک اسید داخل یک بالن ته‌گرد در ۷ ml متانول داغ در حال همزدن حل شده و محلولی بی‌رنگ بدست آمد. ۰/۲۵ گرم (۲ میلی‌مول) ۲-آمینوتیوفنل در یک بشر کوچکی در ۳ ml متانول حل شده و با دقت و قطره قطره به محلول بالن قبلی اضافه گردید که در پی آن محلول زرد رنگی بدست آمد. این محلول در حمام پارافین با دمای 75°C به مدت ۵ ساعت رفلکس گردید که هیچ تغییری در رنگ آن مشاهده نشد. در مرحله بعد یک میلی‌مول از هرکدام از نمک‌های کلرید منگنز(II)، آهن(III)، کبالت(II)، نیکل(II)، مس(II) و روی در حداقل متانول (۴ میلی‌لیتر) حل شده و به آرامی و قطره قطره به محلول زرد بالن قبلی اضافه گردید. محتویات بالن مجدداً در حمام پارافین در دمای 75°C به مدت ۴ ساعت رفلکس شد. در پایان واکنش محلول یا مخلوط با رنگ خاص نمک فلزی حاصل شد. مخلوط با کاغذ صافی صاف شده و محلول با تبخیر حلال در دمای اتاق جدا شد. رسوب‌های حاصل با مقدار کمی متانول و چند قطره اتر شسته و سپس خشک شد. تست با TLC وجود یک لکه و تقریباً خالص بودن ترکیب‌ها را نشان داد.

۲-۶-۲-۱- داده‌های تجربی کمپلکس [NiL2]

وزن رسوب ۰/۲۹ گرم، راندمان ۵۷٪ و دمای ذوب 385°C بود. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال DMSO $\lambda_{\text{M}} = 5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ اندازه‌گیری شد. رنگ این کمپلکس سبز لجنی بوده و در متانول نامحلول ولی در DMSO بخوبی محلول بود.

طیف IR کمپلکس [NiL2] در شکل ۳-۳۹، طیف $^1\text{H-NMR}$ ، در شکل ۳-۴۰ و طیف UV-Vis در شکل ۳-۴۱ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}): 3450, 3350, 3050, 1720, 1600, 1590, 1580, 1500, 1475, 1075, 750, 680, 435

$^1\text{H NMR}$ (DMSO/ppm): 8.15- 8.32 (m, 3H, py), 6.67-7.05 (m, 8H, Ar), 5.26

(b, 2H, NH)

UV- Vis (CH_3OH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$) ($\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 273 (3114), 302 (2886), 831 (125), 945 (63)

۲-۲-۶-۲- داده های تجربی کمپلکس [MnL2]

وزن رسوب ۰/۳۱ گرم، راندمان ۶۱٪ بود و ترکیب قبل از 300°C تجزیه گردید. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال متانول $\lambda_M = 9.42 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ اندازه گیری شد. رنگ این کمپلکس کدر بوده، در بسیاری از حلال ها متداول در آزمایشگاه نامحلول ولی در متانول و DMSO داغ اندکی محلول بود.

طیف IR کمپلکس [MnL2] در شکل ۳-۴۳ و طیف UV- Vis در شکل ۳-۴۴ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}): 3350, 3200, 3100, 2900, 1620, 1590, 1560, 1440, 1390, 1275, 1190, 1080, 1015, 900, 720, 535, 430

UV- Vis (CH_3OH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$) ($\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 272 (2423), 362 (174)

۲-۲-۶-۳- داده های تجربی کمپلکس [FeL2]Cl

وزن رسوب ۰/۳۵ گرم، راندمان ۶۴/۵٪ بود و در دمای 125°C ذوب گردید. رنگ این کمپلکس حنایی بوده و در متانول محلول بود. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال متانول $\lambda_M = 108 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ اندازه گیری شد.

طیف IR کمپلکس [FeL2]Cl در شکل ۳-۴۶ و طیف UV-Vis در شکل ۳-۴۷ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}): 3450, 3350, 3100, 2580, 1720, 1610, 1575, 1475, 1340, 1250, 1075, 750, 550, 435

UV-Vis (CH_3OH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$) ($\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 212 (47840), 320 (16060), 361 (8120), 558 (285)

۲-۶-۲-۴- داده های تجربی کمپلکس [CoL2]Cl

وزن رسوب ۰/۳۳۶ گرم، راندمان ۶۶٪ بود که در دمای 180°C ذوب گردید. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال متانول $\lambda_M = 167 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ اندازه گیری شد. رنگ این کمپلکس سیاه بوده و در متانول محلول بود. مقدار درصد کبالت اندازه گیری شده در این کمپلکس به وسیله دستگاه ICP برابر ۷/۴۴٪ شد.

طیف IR کمپلکس [CoL2]Cl در شکل ۳-۴۹، طیف $^1\text{H NMR}$ در شکل ۳-۵۰ و طیف UV-Vis در شکل ۳-۵۱ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}): 3400, 3350, 3000, 2600, 1720, 1600, 1580, 1500, 1475, 1380, 1080, 750, 550, 440

$^1\text{H NMR}$ (DMSO/ppm): 8.21-8.29 (m, 3H, py), 7.08 (t, 2H, Ar), 6.98 (d, 2H, Ar), 6.73 (d, 2H, Ar), 6.42 (t, 2H, Ar), 5.45 (b, 2H, NH)

UV-Vis (CH_3OH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$) $\epsilon/\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 223 (24160), 317 (4450), 371 (139.5), 473 (21.1)

۲-۶-۲-۵- داده های طیفی کمپلکس [CuL2]

وزن رسوب ۰/۳۲ گرم، راندمان ۵۷٪ و دمای ذوب کمپلکس 296°C بود. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال DMSO $\lambda_M = 9.42 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ اندازه گیری شد. رنگ این کمپلکس سبزیشمی بوده و در متانول اندکی محلول و در DMSO محلول بود.

طیف IR کمپلکس [CuL2] در شکل ۳-۵۳ و طیف UV-Vis در شکل ۳-۵۴ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}): 3300, 3200, 3050, 1580, 1540, 1460, 1440, 1280, 1150, 1025, 940, 920, 740, 670, 525, 470, 460

UV-Vis (CH_3OH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$) $\epsilon/(\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1})$: 270 (2083), 382 (5850), 500 (330)

۲-۶-۲-۶- دادۀ های طیفی کمپلکس [ZnL2]

وزن رسوب ۰/۲۴۳ گرم، راندمان ۴۷٪ بود. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال DMSO $\lambda_M = 3.69 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ اندازه گیری شد. رنگ این کمپلکس سفید بوده و در متانول اندکی محلول و در DMSO محلول بود.

طیف IR کمپلکس [ZnL2] در شکل ۳-۵۶ و طیف UV-Vis در شکل ۳-۵۷ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}) : 3500 , 3100 , 1665, 1610 , 1580 , 1460 , 1400 , 1300 , 1080 , 760 , 740 , 600 , 425

UV-Vis (CH_3OH) ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) : 267 (1414) , 380 (353)

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

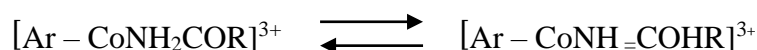
۳-۱- مقدمه

همانطور که در بخش های قبلی گفته شده دی پیکولینیک اسید (DPA) به عنوان یک کی لیت ساز دو دندانه، سه دندانه و پل ساز با یون های عناصر واسطه نظیر Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu و Zn کمپلکس تشکیل می دهد و این کمپلکس ها فعالیت بیولوژیکی و شیمیایی از خود نشان می دهند [۱۶ و ۴۹].

همچنین ۲-آمینوتیوفنل و مشتقات آن در فرایندهای ممانعت از خوردگی و کمپلکسهای این ترکیب به عنوان ضد سرطان، ضد قارچ و باکتری بکار می روند [۶۲].

لیگاندهای بزرگ و حفره ای که از واکنش سه ماده دی پیکولینیک اسید، ۲-آمینوتیوفنل و ۱-۲-دی برمواتان تهیه می شوند نیز می توانند کاربرد بیولوژیکی مثل شکستن DNA را داشته و به عنوان عامل ضد سرطان و ضد قارچ به کاربرد روند.

در این پروژه سنتز و شناسایی لیگاندهای جدید L1 و L2 و کمپلکسهای فلزات آنها نظیر Fe, Mn, Co, Ni, Cu و Zn مورد نظر بوده است. پس از سنتز این ترکیبات، ویژگی های ساختاری، طیف الکترونی UV-Vis، طیف ارتعاشی یا IR، طیف ¹HNMR و ¹³CNMR و طیف جرمی (MS) مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از خواص مشخص این نوع لیگاندها، قدرت الکترون دهی آنهاست، لیگاندهای L1 و L2 لیگاندهای چهار یا پنج دندانه ای هستند که می توانند از سوی اتم های N و O و S به فلز مرکزی کئوردینه شوند. لیگاند L1 و L2 همچنین دارای گروه آمیدی بوده و آمیدها گروههای دو سر دندانه ای هستند که می توانند به دو شکل آنیونی (RCON⁻) و خنثی (RCONH)، با یونهای فلزی کئوردینه شوند و ایزومرهای اتصالی از نوع N- پیوند و O- پیوند تشکیل دهند. چنانچه آمید خنثی از سر N آمیدی به یون مثبت مثل Ni²⁺, Co²⁺ و یا Mⁿ⁺ متصل شود پروتونهای NH₂ خاصیت اسیدی پیدا می کند و در پی آن تعادل کتو- انولی ایجاد می شود [۸۲].



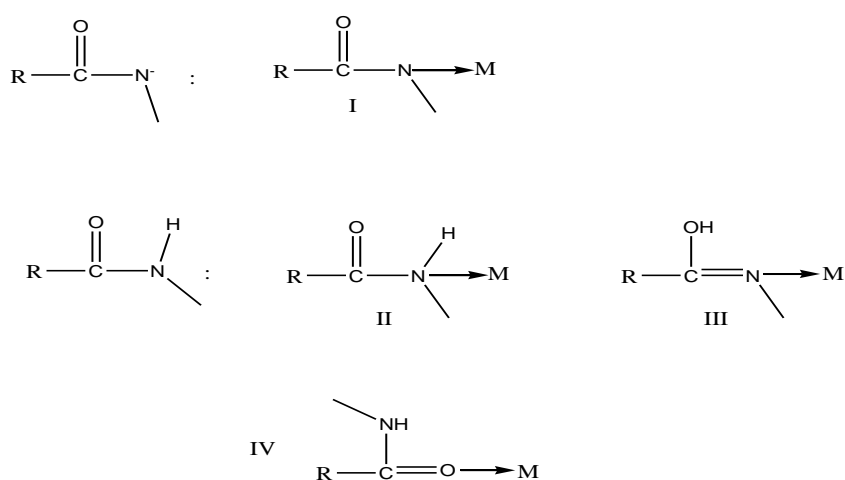
1- L₁=S,S'-bis(2-Amino thiophenoxy)-2,6-pyridine dicarboxylate ethane

2- L₂=N,N'-bis(2- thiophenol)-2,6-pyridine dicarboxamide

تشکیل کمپلکس‌هایی که در آنها آمید بصورت خنثی به فلز متصل باشد، از نظر سینتیکی مساعد، اما از نظر ترمودینامیکی نامساعد است و در حلالی که پروتونه شدن لیگاند رخ ندهد با آرامی به ایزومر O- پیوند تبدیل می‌شوند. آمیدها از سر N تمایل به فلزات نرم و از سر O تمایل به کئوردینه شدن با فلزات سخت دارند. این لیگاندها، به‌عنوان سیگما دهنده‌های خوب به یون‌های فلزی با عدد اکسایش بالا کئوردینه شده و کمپلکسهای پایدار را تشکیل می‌دهند.

اگر لیگاند آمیدی پروتون از دست دهد، به سیستم غیر مستقر الکترونی پایدار تبدیل می‌شود که در آن هرچه به تعداد پیوندهای دوگانه و حلقه‌های آروماتیک در ساختار اضافه گردد، سیستم الکترونی غیر مستقیم پایدار شده و در نتیجه ساختار لیگاند را به سمت مسطح شدن سوق می‌دهد [۸۳].

مهمترین نوارهای ارتعاشی جهت تایید کئوردینه شدن آمیدها به یون مرکزی در کمپلکس‌ها، نوار ارتعاشی گروه کربونیل و جابجایی فرکانس آنها و همچنین وجود نوار ارتعاشی مربوط به N-H و جابجایی و حذف آن است. فرکانس نوار گروه CO، کئوردینه شدن آمید و نوع اتصال آن به فلز را تایید می‌کند. آمیدها به چهار طریق به فلز کئوردینه می‌شوند [۸۲] که نحوه اتصال آنها در شکل ۱-۳ نشان داده شده است.



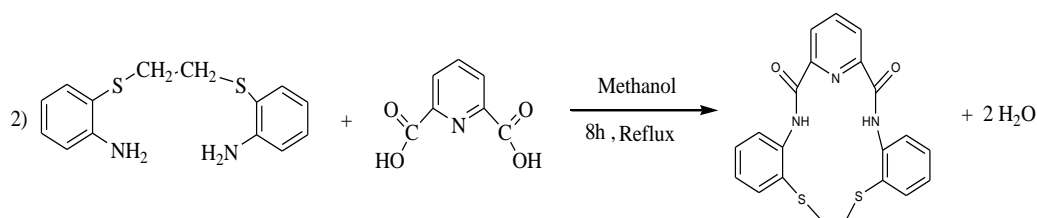
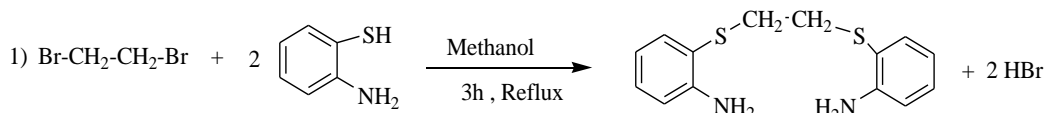
شکل ۱-۳ چهار شیوه کئوردینه شدن آمیدها به فلز [۸۲]

۲-۳- بررسی و شناسایی لیگاند S,S'-بیس (۲-آمینوتیوفنوکیسی) - ۶۲- پیریدین دی

کربوکسیلات اتان (L1)

۱-۲-۳- واکنش تهیه لیگاند L1

لیگاند L1 از واکنش سه جزء ۱،۲-دی برمواتان (C₂H₄Br₂)، ۲-آمینوتیوفنل (C₆H₇NS) و دی پیکولینیک اسید (C₇H₅O₄N) با نسبت مولی ۱:۲:۱ در حلال متانول طبق واکنش دو مرحله‌ای تهیه می‌شود (شکل ۲-۳).



شکل ۲-۳ مراحل واکنش تهیه لیگاند L1

مرحله اول یک واکنش جانشینی هسته دوستی است که طی آن دو گروه تیوفنل از دو سوی به یک آلکیل دی هالید حمله می‌کند و با از دست دادن دو مولکول HBr به ماده واسطه دارای پیوندهای C-S تبدیل می‌شود (در واقع گوگرد در ۲-آمینوتیوفنل به آلکیل متصل می‌شود). مرحله دوم شامل

واکنش یک دی‌کربوکسیلیک‌اسید با یک ترکیب دی‌آمین است که با حذف دو مولکول آب محصول دی‌آمیدی یعنی همان لیگاند L1 بدست می‌آید.

۳-۲-۲- شواهد تشکیل لیگاند L1

لیگاند L1 به‌دست آمده به‌وسیله آنالیز عنصری، طیف‌بینی IR, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, UV-Vis و جرمی مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. برخی خواص فیزیکی لیگاند L1 تهیه شده با مواد اولیه آن کاملاً متفاوت می‌باشد. مثلاً دمای ذوب لیگاند L1 برابر 215°C تا 218°C می‌باشد درحالی‌که دمای ذوب دی‌پیکولینیک‌اسید برابر 265°C و دمای ذوب ۲-آمینوتیوفنل 27°C می‌باشد. دی‌پیکولینیک‌اسید در آب حل می‌شود ولی لیگاند در آب حل نمی‌شود. در ضمن دی‌پیکولینیک‌اسید سفید رنگ ولی لیگاند L1 بلور های زرد رنگی می‌باشد.

۳-۲-۲-۱- آنالیز عنصری لیگاند L1

نتایج حاصل از آنالیز عنصری لیگاند L1 در جدول ۱-۳ آورده شده است.

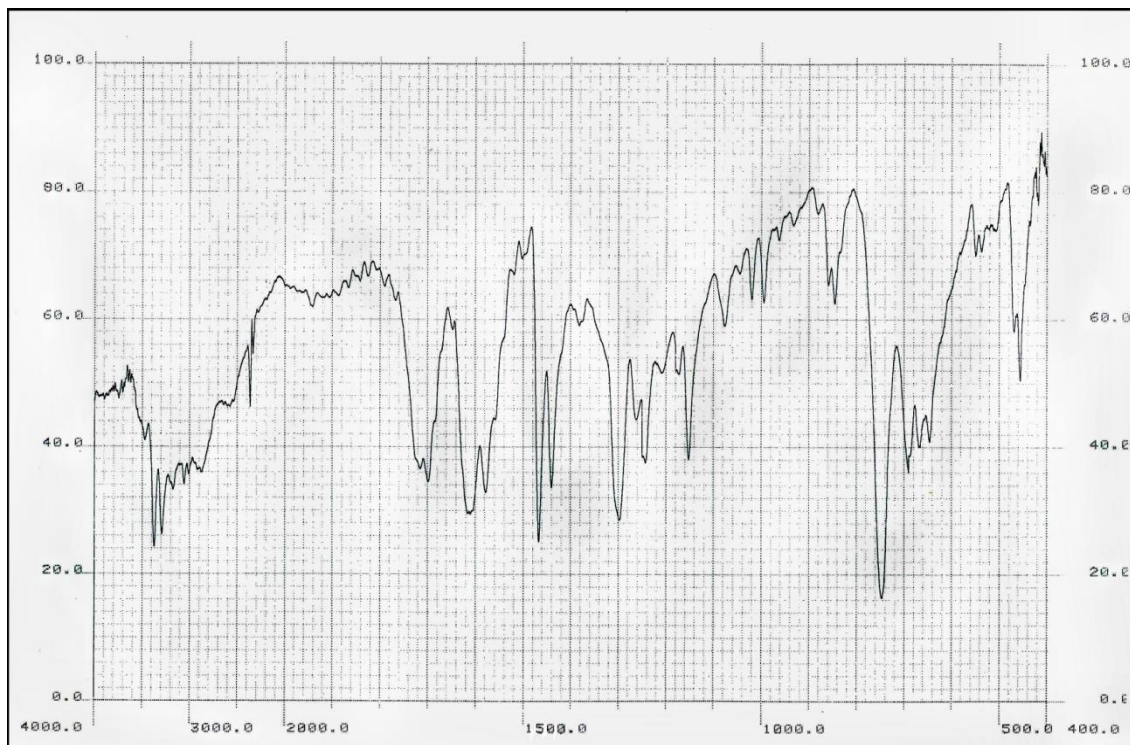
جدول ۱-۳ داده های تجزیه عنصری لیگاند L1

درصد وزنی	C	H	N
مقدار اندازه گیری شده	۶۰/۹۲	۴/۱۴	۹/۸۳
مقدار محاسبه شده	۶۱/۹۱	۴/۱۷	۱۰/۳۱

با توجه به جدول مشاهده می‌شود که مقادیر اندازه‌گیری شده توسط آزمایش به داده‌های محاسباتی نزدیک است بنابراین فرمول مولکولی لیگاند را می‌توان به صورت، $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ در نظر گرفت.

۳-۲-۲-۲- بررسی طیف IR لیگاند L1

طیف IR لیگاند L1 در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. نوار پهن در ناحیه ۲۵۰۰ الی ۳۵۰۰ مربوط به وجود آب در لیگاند است [۷۴]. نوار جذبی مشاهده شده در طیف IR لیگاند L1 در نواحی ۳۳۰۰ و 3400 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی N-H گروه آمیدی است [۸۴ و ۸۶]. دو نوار جذبی 3050 cm^{-1} و 2800 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی C-H حلقه آروماتیک و CH_2 آلیفاتیک در لیگاند است [۸۴ و ۸۶]. نوارهای جذبی دوقلوی قوی در ناحیه 1700 cm^{-1} و 1715 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی گروه کربونیل، C=O است [۸۵ و ۸۷]. نوار جذبی 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=N حلقه پیریدین و نوار 1580 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-N آمیدی است [۸۷ و ۸۸]. همچنین نوارهای 1470 cm^{-1} و 745 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس خمشی و تغییر شکل حلقه پیریدین است [۸۸]. سرانجام نوار جذبی در 1150 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-S گروه تیوفنوکسی موجود در لیگاند L1 است [۷۳ و ۷۷].

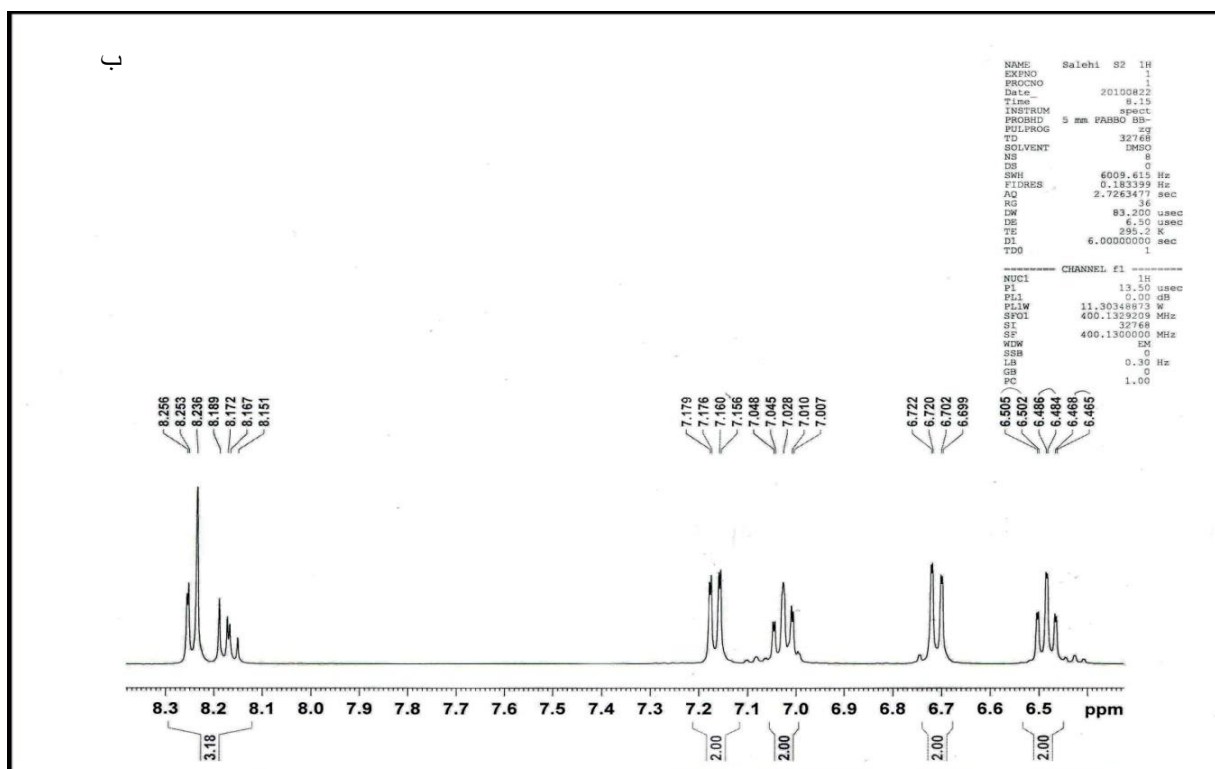
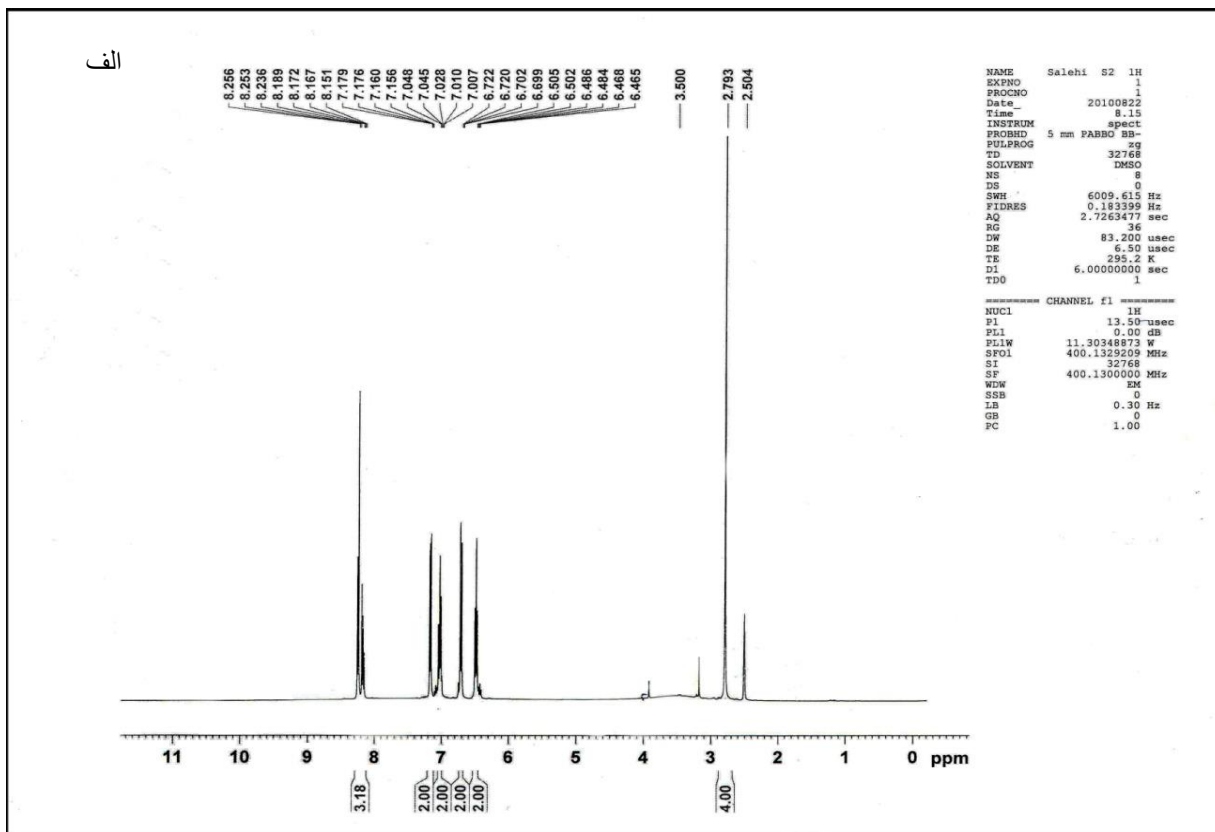


شکل ۳-۳ طیف IR لیگاند L1

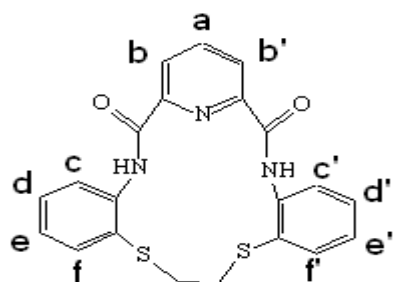
۳-۲-۲-۳- طیف $^1\text{HNMR}$, $^{13}\text{CNMR}$ لیگاند L1

طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند L1 در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. نوار چند تایی در نواحی ۸/۱۸ تا ۸/۲۵ ppm مربوط به پروتون‌های حلقه پیریدین دی‌کربوکسیلیک‌اسید است [۷۴ و ۸۸]. انواع پروتون‌های موجود در لیگاند L1 در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. دو نوار سه تایی در ۶/۴۸ و ۷/۰۴ ppm مربوط به پروتون‌های هم ارز He، He'، Hd و Hd' می‌باشد. همچنین دو نوار دوتایی در ۶/۷۲ و ۷/۱۷ ppm را می‌توان به پروتون‌های هم ارز Hf، Hf'، Hc و Hc' نسبت داد. بدلیل اینکه لیگاند دارای ایزومر نوری می‌باشد هرکدام از نوارها خود نیز به صورت دوتایی ظاهر می‌شوند که در قسمت گسترده طیف بخوبی قابل مشاهده است [۷۴ و ۸۸]. نوار پهن و کوتاه در ناحیه ۳/۵۰ ppm را می‌توان به NH گروه آمیدی نسبت داد که بخوبی قابل مشاهده نیست [۷۴ و ۸۴]. نوار یکتایی در ۲/۷۹ ppm مربوط به دو گروه متیلن هم ارز متصل به گوگرد (S-CH₂-CH₂-S) است [۷۴ و ۸۴].

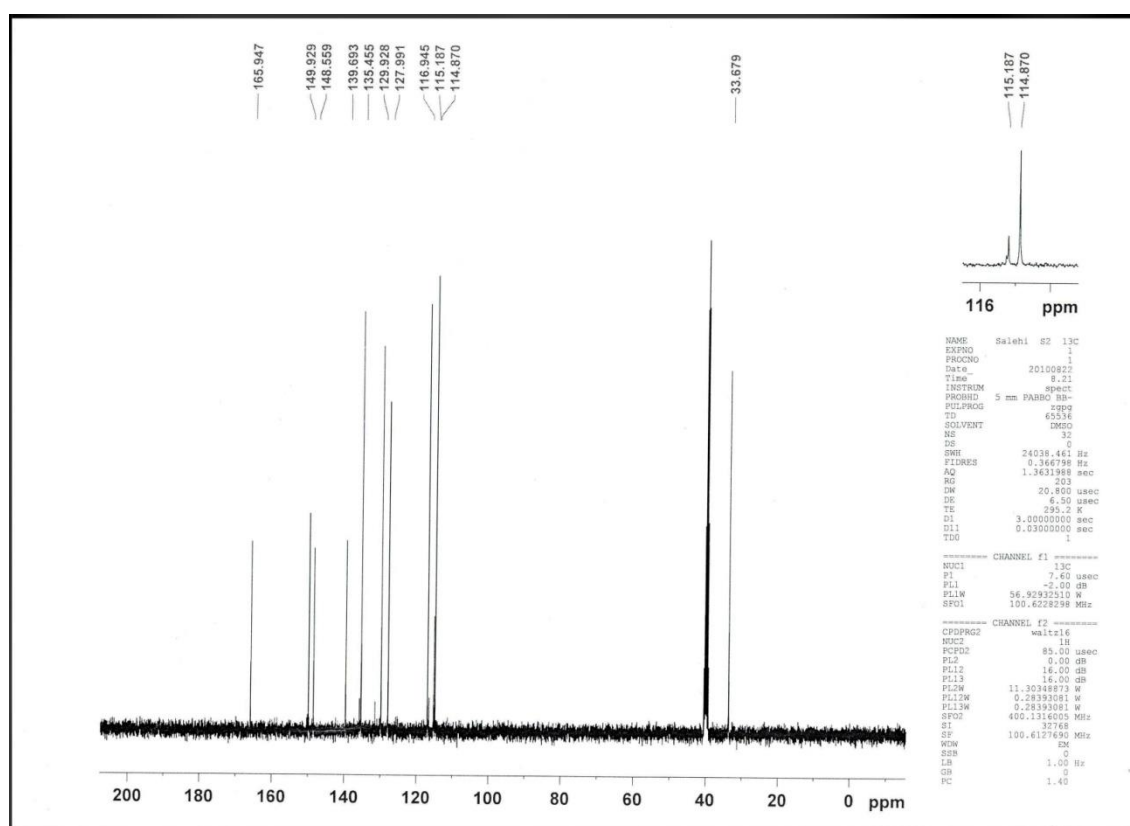
طیف $^{13}\text{CNMR}$ لیگاند L1 در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌کنید ۱۱ نوع کربن در طیف $^{13}\text{CNMR}$ مشاهده می‌شود که با ۱۱ نوع کربن موجود در لیگاند مطابقت دارد. نوار ۳۳/۶۷ ppm در طیف $^{13}\text{CNMR}$ لیگاند L1 مربوط به اتم‌های کربن گروه‌های CH₂S متصل به گوگرد است. نوارهای موجود در فواصل ۱۱۴/۸۷ الی ۱۳۵/۴۵ ppm مربوط به شش اتم کربن حلقه آروماتیک ۲-آمینوتیوفنل است [۷۴]. نوارهای موجود در فواصل ۱۳۹/۶۹ الی ۱۴۹/۹۲ ppm مربوط به پنج اتم کربن حلقه پیریدین دی‌کربوکسیلیک‌اسید می‌باشد [۷۴]. نوار ۱۶۵/۹۴ ppm مربوط به اتم‌های کربن کربونیل (C=O) گروه آمیدی است [۷۴ و ۸۴].



شکل ۳-۴ الف طیف ^1H NMR لیگاند L1 ب طیف گسترده آن در محدوده ی ۰ تا ۱۲ ppm



شکل ۳-۵ انواع پروتون ها در لیگاند L1

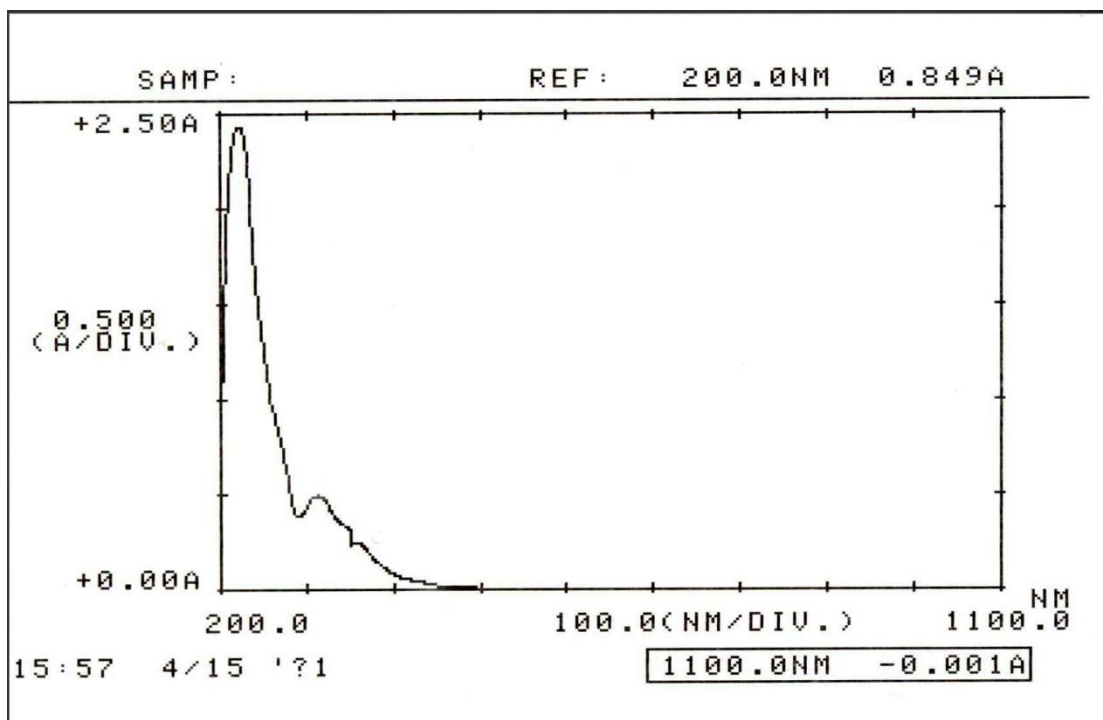


شکل ۳-۶ طیف ^{13}C NMR لیگاند L1

۳-۲-۲-۴ طیف UV-Vis لیگاند L1

طیف UV-Vis لیگاند L1 در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰ nm با غلظت ۰/۰۰۰۲۵ M در حلال متانول ثبت شد که در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. در طیف UV-Vis لیگاند L1 دو نوار جذبی در نواحی ۲۲۲ و ۳۲۲ nm مشاهده شده است. نوار جذبی ۲۲۲ (45045 cm^{-1}) با ضریب جذب مولی

$9744 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ با توجه به شدت بالای آن مربوط به انتقالات درون لیگاندی است و به جهش الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ نسبت داده می‌شود. همچنین نوار جذبی $322 \text{ (} 31056 \text{ cm}^{-1}\text{)}$ با ضریب جذب مولی $15241 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ مربوط به انتقالات درون لیگاندی از نوع $n \rightarrow \pi^*$ می‌باشد [۴۶ و ۵۴ و ۷۷ و ۸۴].



شکل ۳-۷ طیف UV-Vis لیگاند L1 در حلال متانول با غلظت 0.00025 M

۳-۲-۲-۵- طیف جرمی (Mass) لیگاند L1

طیف سنجی جرمی یکی دیگر از تکنیک های شناسایی برای ترکیبات آلی است که توسط آن می‌توان جرم مولی ترکیب و فرمول مولکولی آن را تا حدودی تعیین کرد [۸۴].

طیف جرمی لیگاند L1 در شکل ۳-۸ و الگوی شکسته شدن آن در شکل ۳-۹ نشان داده شده است.

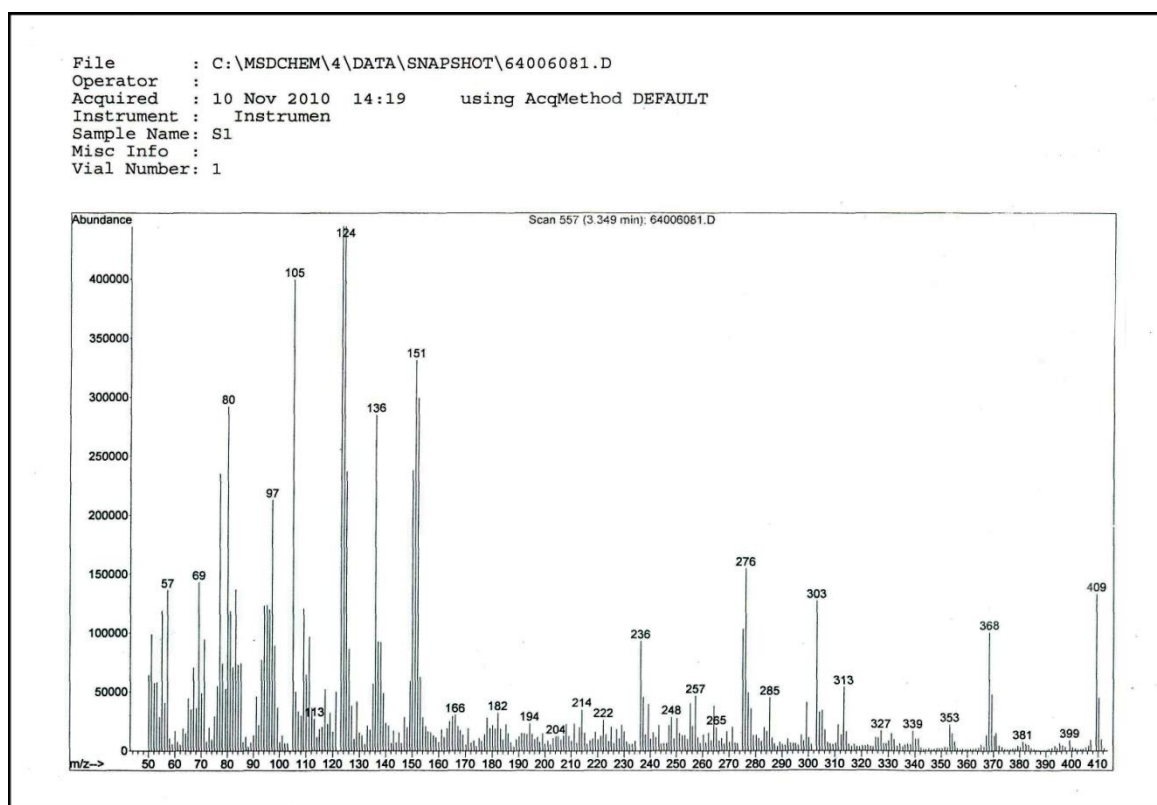
آخرین نوار در ناحیه $409 \frac{m}{z}$ مربوط به جرم $M+2$ می‌باشد که با جرم مولی لیگاند مطابقت می‌کند.

جرم دو واحد بیشتر احتمالاً بخاطر وجود ایزوتوپ گوگرد ^{34}S در لیگاند می‌باشد. یون مولکولی مادر با

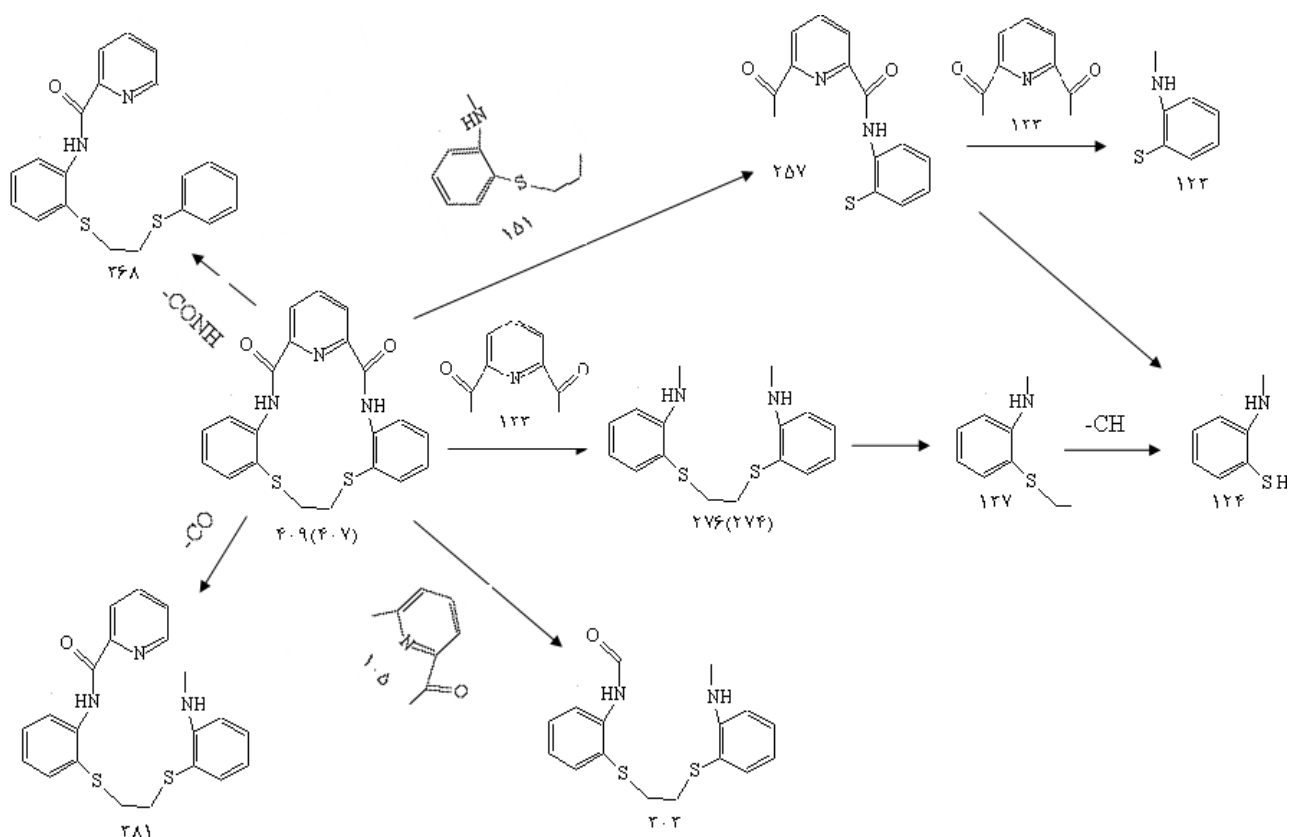
از دست دادن دو تا گروه متیلن متصل به گوگرد ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) و یا از دست دادن کربن مونواکسید

(CO) به یونی با جرم $381 \frac{m}{z}$ تبدیل می‌شود. از طرفی یون مولکولی مادر با از دست دادن یک گروه

آمیدی (-CONH) به یونی با جرم $\frac{m}{z}$ ۳۶۸ تبدیل می‌شود. همچنین یون مادر با از دست دادن پیریدین ۶۰۲-دی‌آلدهید به یونی با جرم $\frac{m}{z}$ ۲۷۶ تبدیل می‌شود که در مرحله بعد با دو تکه شدن آن به یون $\frac{m}{z}$ ۱۳۷ و مرحله بعدی با از دست دادن CH به یون تیوآمینوفنل پایدار با جرم ۱۲۴ می‌رسد که بالاترین درصد را در بین یونهای ایجاد شده دارد. وجود یونهای دیگر در طیف جرمی بخوبی الگوی شکافتگی مولکول مادر که همان لیگاند است را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر شکسته شدن یونها در طیف جرمی یکبار دیگر لیگاند L1 را به اثبات می‌رساند.



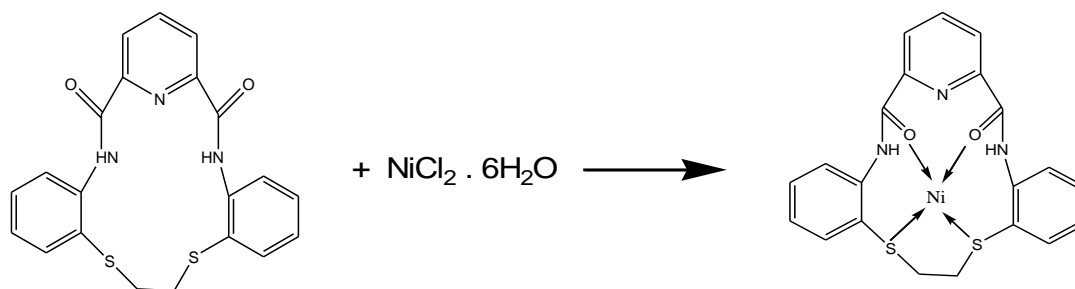
شکل ۳-۸ طیف جرمی لیگاند L1



شکل ۳-۹ الگوی شکسته شدن طیف جرمی لیگاند L1

۳-۳- بررسی و شناسایی کمپلکس $[NiL1]Cl_2$

از واکنش لیگاند L1 ($C_{21}H_{17}N_3O_2S_2$) با نیکل (II) کلرید شش آبه ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) با نسبت مولی یک به یک کمپلکس $[NiL1]Cl_2$ حاصل می‌شود. این کمپلکس با طیف‌بینی IR, $^1H NMR$, $^{13}C NMR$, UV-Vis و هدایت سنجی مورد شناسایی قرار گرفت. پیش‌بینی می‌شود در این کمپلکس دو اتم O از پیریدین دی‌کربوکسیلیک‌اسید و دو اتم S از ۲-آمینوتیوفنل لیگاند به فلز مرکزی یعنی Ni^{2+} کئوردینه شود. نحوه اتصال کلر در این کمپلکس را می‌توان از داده‌های هدایت سنجی کمپلکس تعیین کرد. واکنش تهیه این کمپلکس در شکل ۳-۱۰ آمده است.



شکل ۳-۱۰ واکنش تهیه کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$

۳-۳-۱- هدایت سنجی کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$

با اندازه گیری هدایت مولی کمپلکس‌ها در محلول می‌توان به تعداد یون‌های موجود در محلول پی برده و سپس فرمول ترکیب را تعیین کرد. به عبارت بهتر یون‌هایی که در قشر کئور دیناسیون داخلی و یا خارجی اتم مرکزی قرار می‌گیرند بر اساس هدایت محلول قابل تعیین می‌باشند. برای تعیین هدایت مولی کمپلکس ابتدا محلولی از KCl به غلظت 0.001 M تهیه و با اندازه‌گیری هدایت محلول ثابت سل $1/38 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ محاسبه شد. سپس محلول‌هایی از کمپلکس با غلظت 0.001 M تهیه کرده و توسط دستگاه هدایت‌سنج، هدایت آنها (I) اندازه‌گیری شد، و با استفاده از رابطه $\kappa = \frac{l}{c}$ هدایت مخصوص کمپلکس‌ها (κ) محاسبه می‌شود. و سرانجام از رابطه $\lambda_M = \frac{1000\kappa}{M}$ هدایت مولی کمپلکس‌ها (λ_M) محاسبه می‌شود. از مقایسه هدایت مولی می‌توان تعداد یون‌ها را حدس زده و درباره مشارکت یونهای کلر در ساختار کمپلکس اظهار نظر کرد.

هدایت مولی محلول 0.001 M کمپلکس $1/38 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ بدست آمد. بر این اساس فرمول پیشنهادی کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$ می‌باشد که در آن دو یون کلرید در قشر کئوردیناسیون خارجی قرار می‌گیرد.

۳-۳-۲- داده های ICP کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$

نتایج حاصل از داده های ICP در جدول ۳-۲ آورده شده است.

جدول ۳-۲ داده های ICP کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$

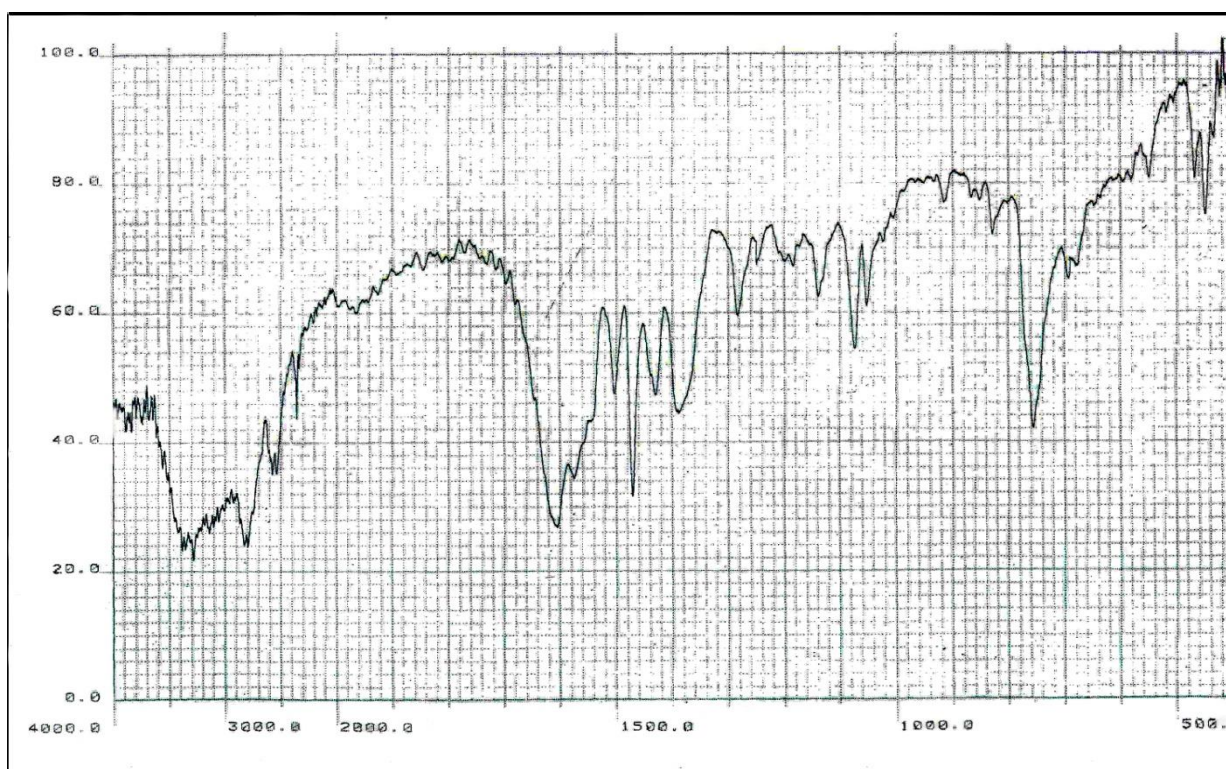
درصد وزنی	Ni
مقدار اندازه گیری شده	۱۱/۶۰
مقدار محاسبه شده	۱۰/۹۰

با توجه به جدول مشاهده می شود که مقادیر اندازه گیری شده توسط آزمایش به داده های محاسباتی نزدیک است بنابراین فرمول مولکولی لیگاند را می توان به صورت، $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$ در نظر گرفت.

۳-۳-۳- طیف IR کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$

طیف IR کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$ در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است. نوار پهن در ناحیه ۲۵۰۰ الی 3500 cm^{-1} مربوط به OH مولکول آب است که بصورت آب تبلور در کمپلکس وجود دارد [۷۷]. دو نوار جذبی مشاهده شده در طیف کمپلکس در نواحی 3300 و 3400 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی N-H گروه آمیدی است که به علت عدم جابجایی آنها نسبت به لیگاند دلالت بر عدم شرکت نیتروژن آمیدی در کمپلکس دارد [۸۸]. نوار جذبی قوی در ناحیه 1620 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی گروه کربونیل آمیدی است که بعلاوه جابجایی زیاد در فرکانس پایین تر نسبت به لیگاند به خاطر کئوردینه شدن اکسیژن گروه کربونیل به یون Ni^{2+} می باشد [۸۲ و ۸۴ و ۸۸]. نوارهای 1620 ، 1470 و 750 cm^{-1} مختص به فرکانس کششی C=N، خمشی و تغییر صفحه حلقه پیریدین است که نسبت به لیگاند تغییری نکرده است، پس نیتروژن پیریدین علیرغم داشتن زوج الکترون ناپیوندی در کئوردینه شدن به فلز شرکت نمی کند [۸۸]. نوار جذبی 1080 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-S گروه

تیوفنوکسی است که به خاطر شرکت در کئوردیناسیون نسبت به لیگاند در فرکانس پایین‌تری مشاهده شده است [۸۸]. وجود دو نوار جذبی در نواحی ۶۸۰ و 420 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به فرکانس کششی Ni-O و Ni-S در کمپلکس می‌باشد [۷۳ و ۸۷]، دلالت بر این دارد که L1 بصورت یک لیگاند چهاردندانه از طریق دو اتم اکسیژن کربونیل و دو اتم گوگرد تیوفنوکسی با یون Ni^{2+} پیوند برقرار کرده و ساختار مسطح مربعی را برای کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$ به وجود می‌آورد.



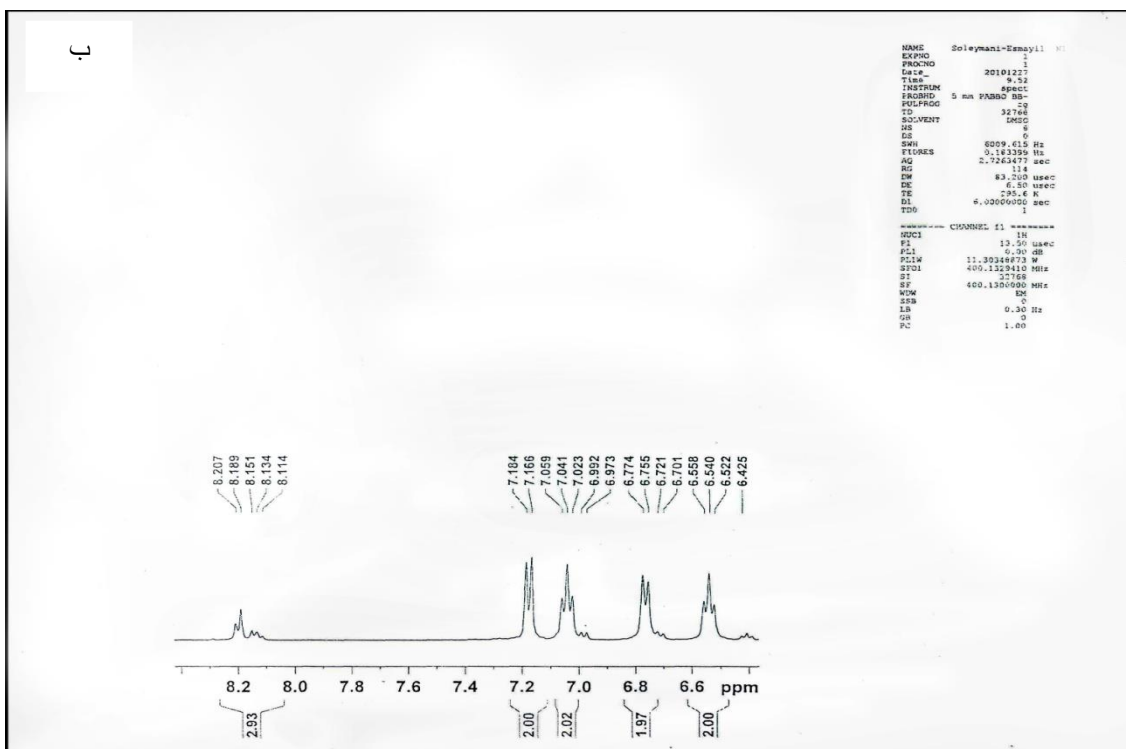
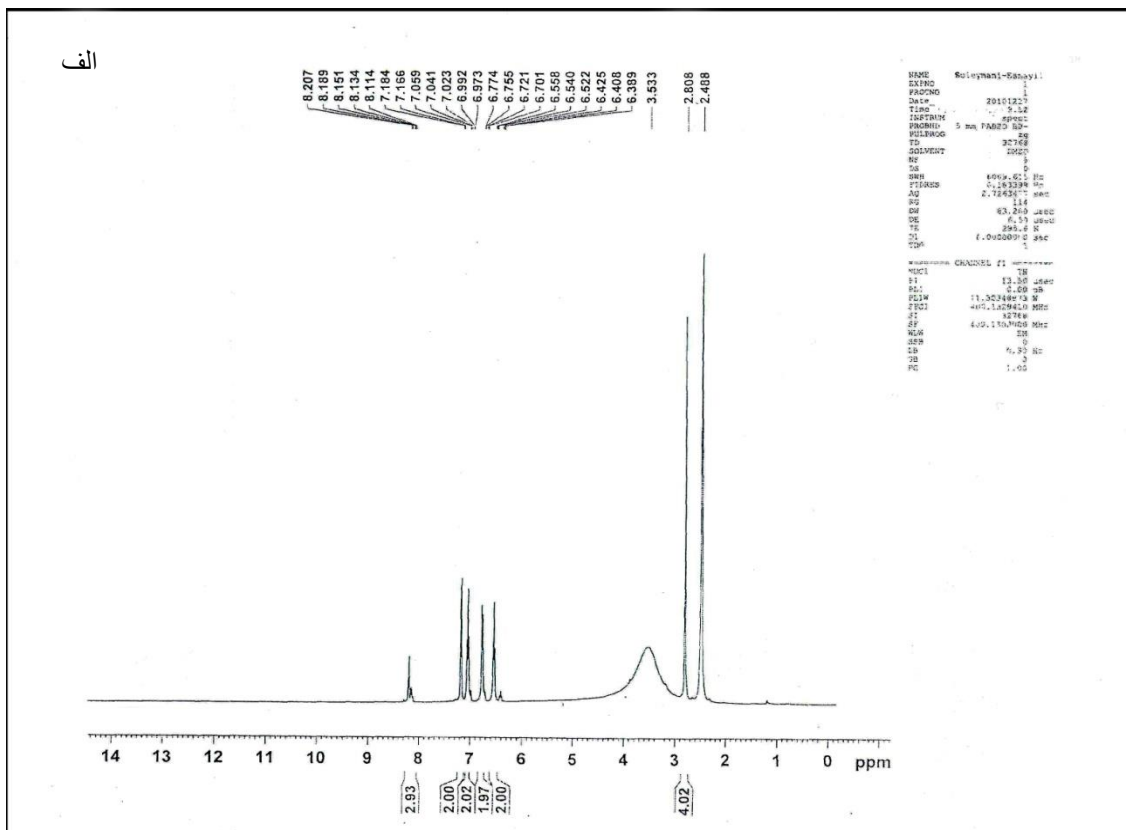
شکل ۳-۱۱ طیف IR کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$

۳-۳-۴- طیف ^1H NMR ، ^{13}C NMR کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$

طیف ^{13}C NMR ، ^1H NMR کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$ ثبت گردیده و در شکل های ۳-۱۲ و ۳-۱۳ نشان داده شده است. ثبت طیف NMR کمپلکس نشان می‌دهد این کمپلکس نمی‌تواند پارامغناطیس باشد بلکه دیامغناطیس است و با توجه به این رفتار برای کمپلکس Ni^{2+} انتظار ساختار مسطح مربعی است.

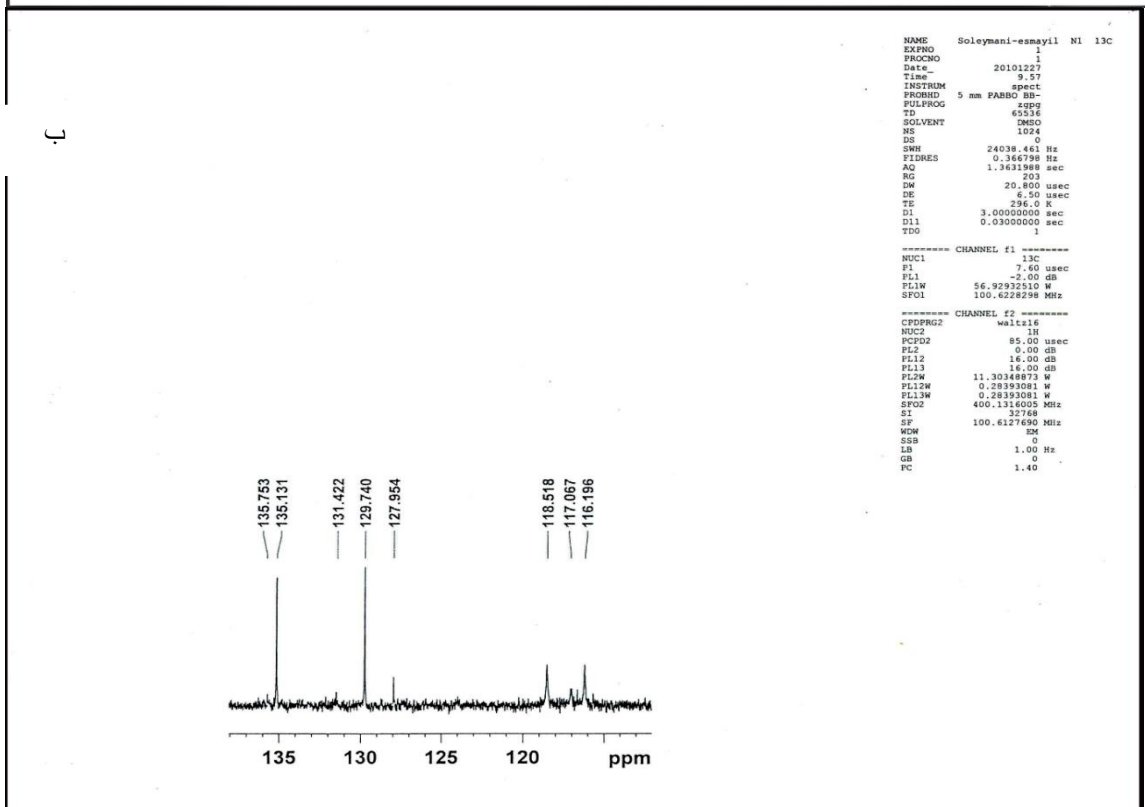
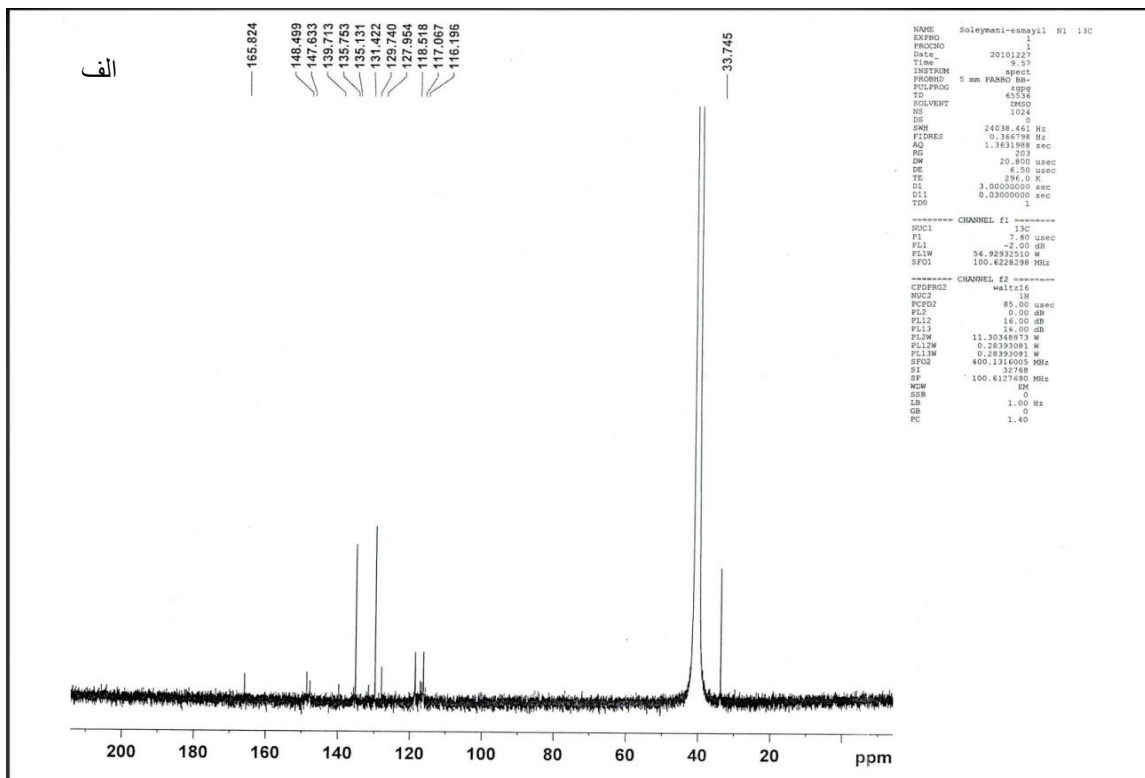
نوار چند تایی در نواحی ۸/۱۱ تا ۸/۲۰ ppm مربوط به پروتون‌های حلقه پیریدین دی‌کربوکسیلیک-اسید است [۷۴ و ۸۸]. دو نوار سه تایی در ۶/۵۴ و ۷/۰۴ ppm مربوط به پروتون‌های هم ارز He'، He و Hd'، Hd می باشد. همچنین دو نوار دوتایی در ۶/۷۵ و ۷/۱۶ ppm را می توان به پروتون‌های هم ارز Hf'، Hf و Hc'، Hc نسبت داد [۷۴ و ۸۸]. نوار پهن و کوتاه در ناحیه لیگاند ۳/۵ ppm می تواند مربوط به گروه NH آمیدی باشد [۷۵ و ۸۵]. نوار یکتایی در لیگاند ۲/۷۹ ppm مربوط به دو گروه متیلن هم ارز متصل به گوگرد (S-CH₂-CH₂-S) است [۷۴ و ۸۴].

طیف ¹³CNMR کمپلکس [NiL1]Cl₂ در شکل ۳-۱۳، وجود کربن های متفاوت در لیگاند را در کمپلکس هم تایید می کند. نوار ۳۳/۷۴ ppm در طیف ¹³CNMR مربوط به اتم‌های کربن گروه های CH₂ متصل به گوگرد است. نوارها در فواصل ۱۱۶/۱۹ الی ۱۳۱/۴۲ ppm مربوط به شش اتم کربن حلقه آروماتیک ۲-آمینوتیوفنل لیگاند است. نوارها در فواصل ۱۳۵/۱۳ الی ۱۴۸/۴۹ ppm مربوط به پنج اتم کربن حلقه پیریدین دی‌کربوکسیلیک اسید حلقه لیگاند می باشد. نوار ۱۶۵/۸۲ ppm مربوط به اتم‌های کربن کربونیل (C=O) گروه آمیدی است [۷۴ و ۸۴].



شکل ۳-۱۲ الف- طیف ^1H NMR کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$ ب- طیف گسترده آن در محدوده ی ۰ تا

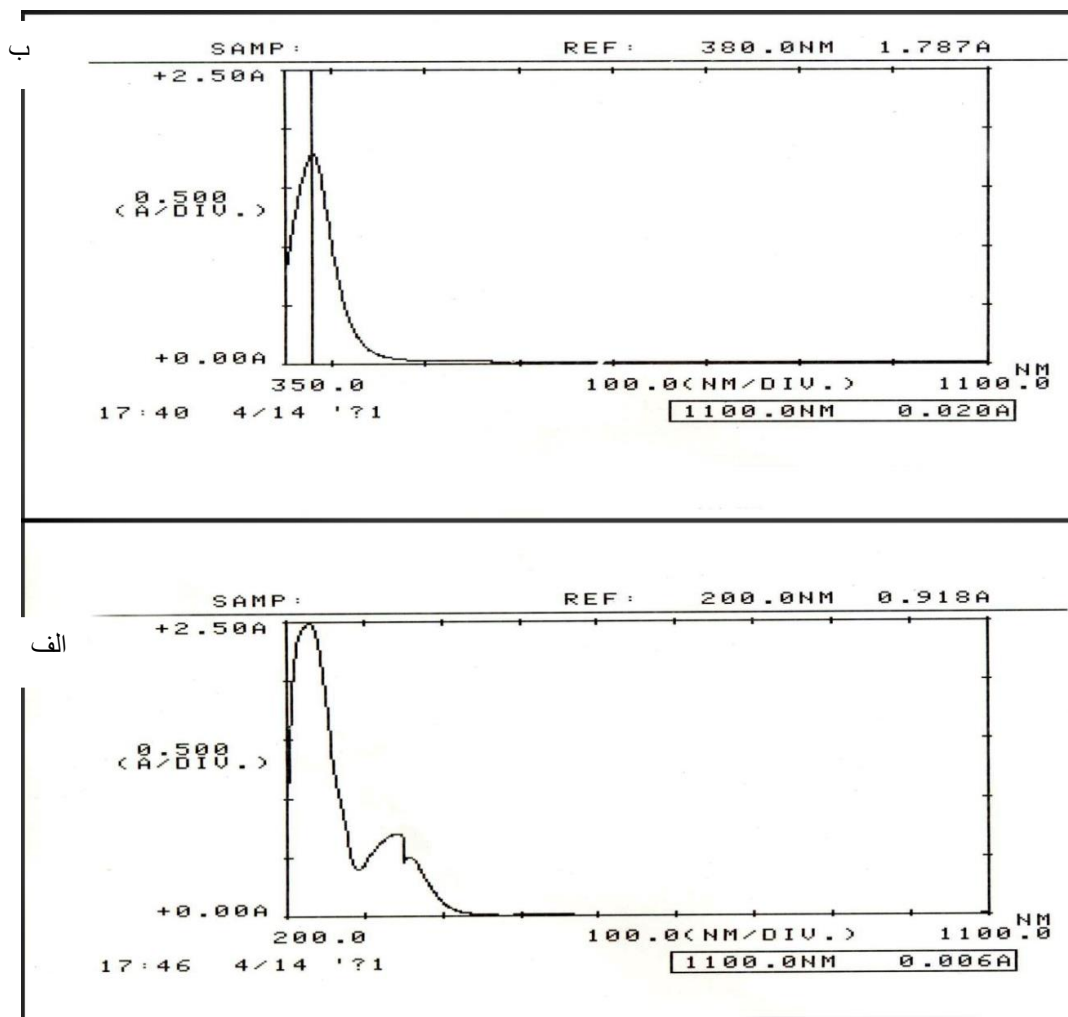
۱۴ ppm



شکل ۳-۱۳ الف- طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$ ب - طیف گسترده آن

۳-۳-۵- طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{NiL}_1]\text{Cl}_2$

طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{NiL}_1]\text{Cl}_2$ در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰nm (الف) با غلظت 0.0001M و (ب) با غلظت 0.001M در حلال متانول ثبت شده که در شکل ۳-۱۴ نشان داده شده است. در طیف الکترونی این کمپلکس سه نوار جذبی در نواحی ۲۲۹، ۳۴۵ و ۳۸۰ nm مشاهده شده است. نوار جذبی 229nm (43668cm^{-1}) با ضریب $2485\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ مربوط به جهش درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ است. نوار جذبی 345nm (28985cm^{-1}) با ضریب 707 مربوط به جهش درون لیگاندی $n \rightarrow \pi^*$ است. نوار جذبی در ناحیه 380nm (26315cm^{-1}) با ضریب 178 مربوط به جهش میدان لیگاندی $d \rightarrow d$ از نوع ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$ است که نشان دهنده ساختار مسطح مربعی برای آن است [۴۶ و ۵۴].



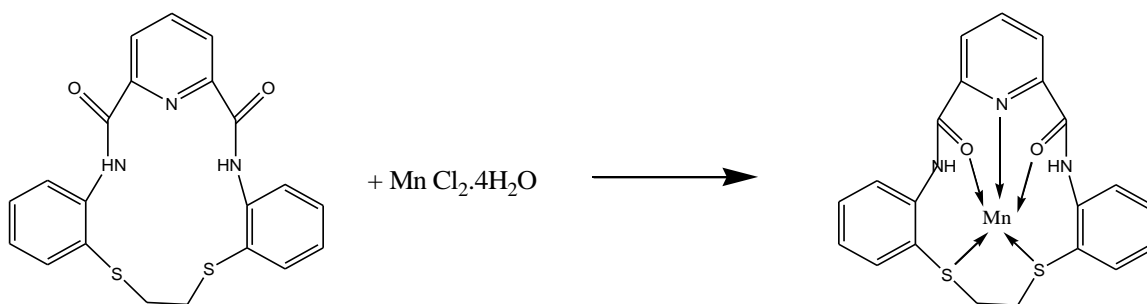
شکل ۳-۱۴ طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{NiL}_1]\text{Cl}_2$ در حلال متانول (الف) غلظت 0.0001M (ب) غلظت 0.001M

۳-۳-۶- نتیجه گیری

با توجه به مقادیر هدایت مولی، داده‌های طیف بینی IR ، UV-Vis ، $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ این کمپلکس سه یونی با فرمول $[\text{NiL1}]\text{Cl}_2$ بوده و در آن لیگاند L1 با دو اتم اکسیژن کربونیل و دو اتم گوگرد تیوفنوکسی با عدد کئوردیناسیون ۴ به یون Ni^{2+} کئوردینه شده و ساختار مسطح مربعی را به وجود می آورد.

۳-۴- بررسی و شناسایی کمپلکس $[\text{MnL1}]\text{Cl}_2$

کمپلکس $[\text{MnL1}]\text{Cl}_2$ از واکنش لیگاند L1 با منگنز (II) کلرید چهار آبه، $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی یک به یک تهیه می شود. کمپلکس $[\text{MnL1}]\text{Cl}_2$ حاصل به وسیله ی طیف بینی IR و UV-VIS مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت که نشان دهنده کئوردینه شدن اتم های O کربونیل، S تیوفنوکسی و N پیریدینی به یون فلزی Mn^{2+} می باشد (شکل ۳-۱۵).



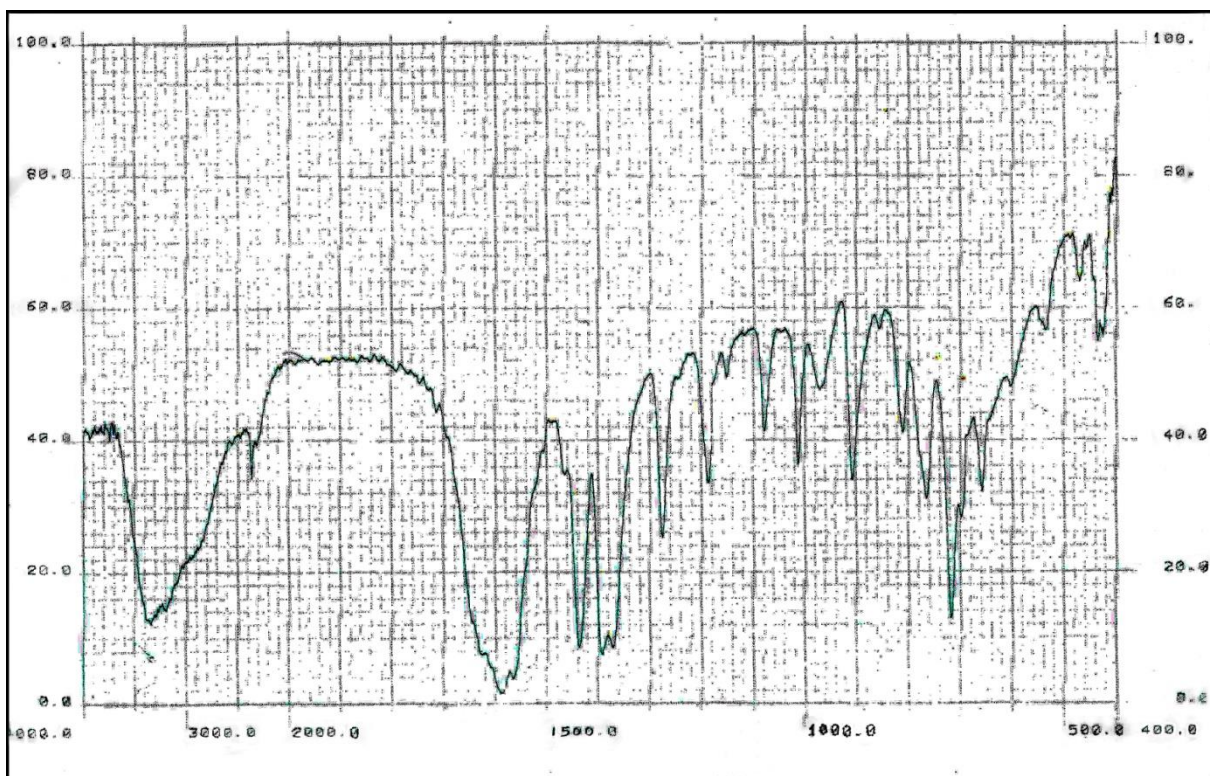
شکل ۳-۱۵ واکنش تهیه کمپلکس $[\text{MnL1}]\text{Cl}_2$

۳-۴-۱- هدایت سنجی کمپلکس $[\text{MnL1}]\text{Cl}_2$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول ۰/۰۰۱ M کمپلکس $[\text{MnL1}]\text{Cl}_2$ در حلال DMSO برابر $205 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ است. با توجه به این هدایت مولی، کمپلکس دارای سه یون $[\text{MnL1}]^{2+}$ و 2Cl^- است. یون Cl^- در قشر کئوردیناسیون خارجی قرار دارد پس فرمول پیشنهادی $[\text{MnL1}]\text{Cl}_2$ است.

۳-۴-۲- طیف IR کمپلکس $[MnL1]Cl_2$

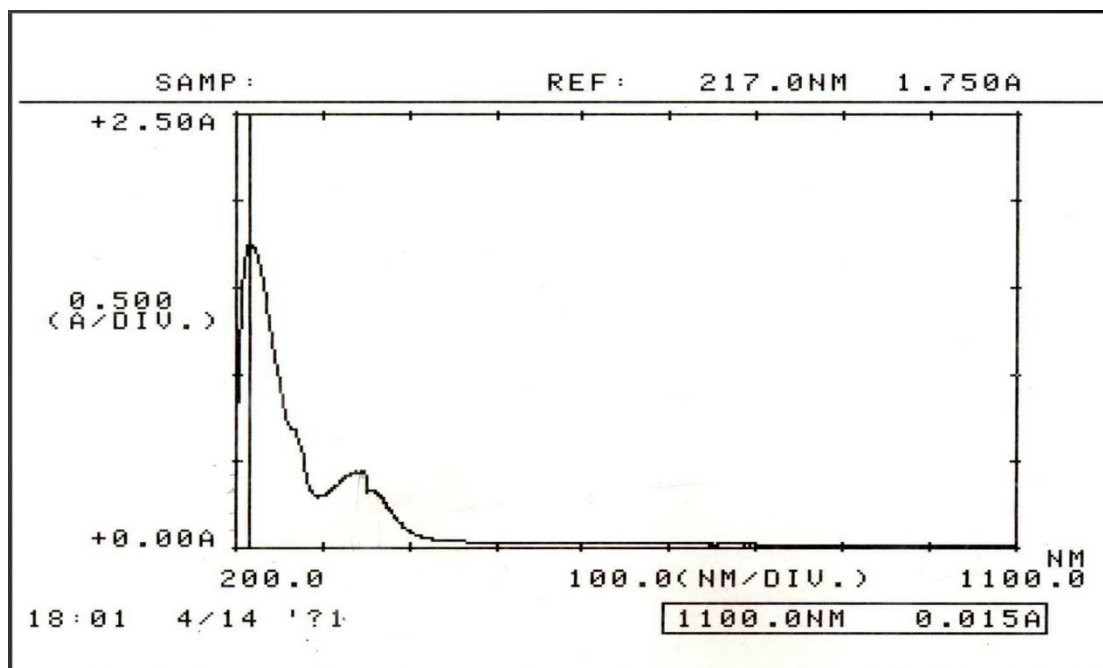
طیف IR کمپلکس $[MnL1]Cl_2$ در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است. نوار پهن در گستره ۲۵۰۰ تا 3500 cm^{-1} دلیل بر وجود مولکول آب تبلور در ساختار کمپلکس است [۷۷]. نوارهای 3200 و 3350 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی N-H گروه آمیدی است [۸۴ و ۸۶]. نوار جذبی 1620 cm^{-1} مربوط به کربونیل C=O گروه آمیدی است که به فرکانس پایین تر جابجا شده است و دلالت بر کئوردینه شدن اکسیژن کربونیل به یون Mn(II) دارد. نوارهای جذبی مشخص حلقه پیریدین در نواحی پایین تر یعنی در 720 ، 1440 و 1590 cm^{-1} مشاهده شده که دلالت بر اهدای الکترون از سوی نیتروژن پیریدینی دارد [۸۸]. نوار 1370 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی C-H آلیفاتیک است [۸۴]. نوار جذبی 1080 cm^{-1} مربوط به C-S گروه تیوفنوکسی است که نسبت به لیگاند در فرکانس پایین تر دیده شده است لذا می توان این رفتار را به کئوردینه شدن اتم های گوگرد به یون فلزی نسبت داد [۸۸]. دو نوار جدید در نواحی 540 و 440 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش اتصال جدید بین Mn-O و Mn-S در کمپلکس می باشند [۷۳ و ۸۷]. بنابراین L1 در این کمپلکس بصورت پنج دندان از طریق دو اتم اکسیژن کربونیل، دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و نیتروژن حلقه پیریدین به یون Mn(II) متصل است.



شکل ۳-۱۶ طیف IR کمپلکس $[MnL1]Cl_2$

۳-۴-۳- طیف UV-Vis کمپلکس $[MnL1]Cl_2$

طیف UV-Vis کمپلکس منگنز (II) در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰ nm در حلال DMSO با غلظت $0.0002M$ ثبت شد که در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. نوارهای جذبی مشاهده شده در طیف الکترونی کمپلکس در نواحی ۲۱۷ nm ($46082cm^{-1}$) و ۳۳۰ nm ($30303cm^{-1}$) با ضرایب جذب مولی ۸۷۵۰ و ۲۰۰۰ در همان نواحی جذبی لیگاند مشاهده شده‌اند، لذا این نوارهای جذبی به ترتیب مربوط به جهش‌های درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ می‌باشند [۴۶ و ۵۴ و ۸۴]. همانطور که انتظار می‌رفت در کمپلکس منگنز (II) بخاطر آرایش d^5 ، جهش مجاز اسپینی $d \rightarrow d$ مشاهده نشده است.



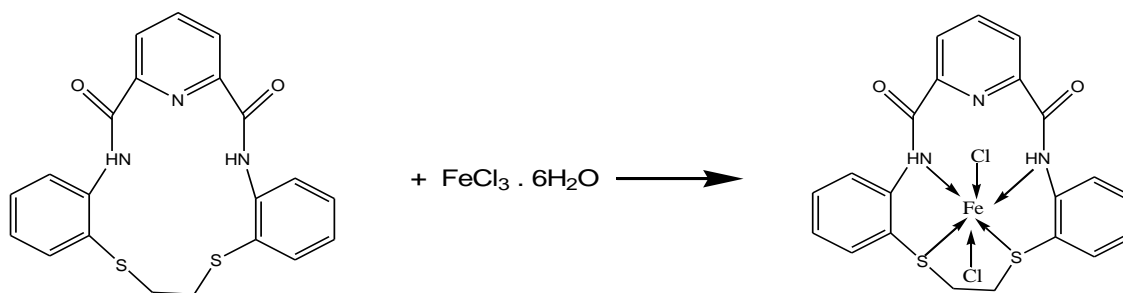
شکل ۳-۱۷ طیف UV-Vis لیگاند $[MnL_1]Cl_2$ در حلال DMSO با غلظت $2 \times 10^{-4} M$.

۳-۴-۴- نتیجه گیری

با توجه به مقادیر هدایت مولی، داده‌های طیف‌بینی IR و UV-Vis این کمپلکس سه یونی با فرمول $[MnL_1]Cl_2$ بوده و در آن لیگاند L_1 با دو اتم اکسیژن کربونیل و دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و یک اتم نیتروژن پیریدینی با عدد کئوردیناسیون ۵ به یون Mn^{2+} کئوردینه می‌شود و بخاطر آرایش d^5 ، جهش مجاز اسپینی $d \rightarrow d$ (میدان لیگاندی) ندارد.

۳-۵- بررسی و شناسایی کمپلکس $[Fe(L_1)Cl_2]Cl$

کمپلکس $[Fe(L_1)Cl_2]Cl$ از واکنش لیگاند L_1 با آهن (III) کلرید شش آبه $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ به نسبت مولی یک به یک حاصل شد. برای احتمال کئوردینه شدن یون کلرید از داده‌های هدایت سنجی کمپلکس استفاده شد (شکل ۳-۱۸).



شکل ۳-۱۸ واکنش تهیه کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L}1)\text{Cl}_2]\text{Cl}$

۳-۵-۱- هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L}1)\text{Cl}_2]\text{Cl}$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول 0.001 M کمپلکس $\text{Fe}(\text{III})$ در حلال DMSO برابر هدایت مولی $160 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ است. با توجه به این هدایت مولی، کمپلکس دارای دو یون $[\text{Fe}(\text{L}1)\text{Cl}_2]^+$ و Cl^- باشد. بنابراین فرمول پیشنهادی کمپلکس بصورت $[\text{Fe}(\text{L}1)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ است.

۳-۵-۲- داده های ICP کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L}1)\text{Cl}_2]\text{Cl}$

نتایج حاصل از داده های ICP در جدول ۳-۳ آورده شده است.

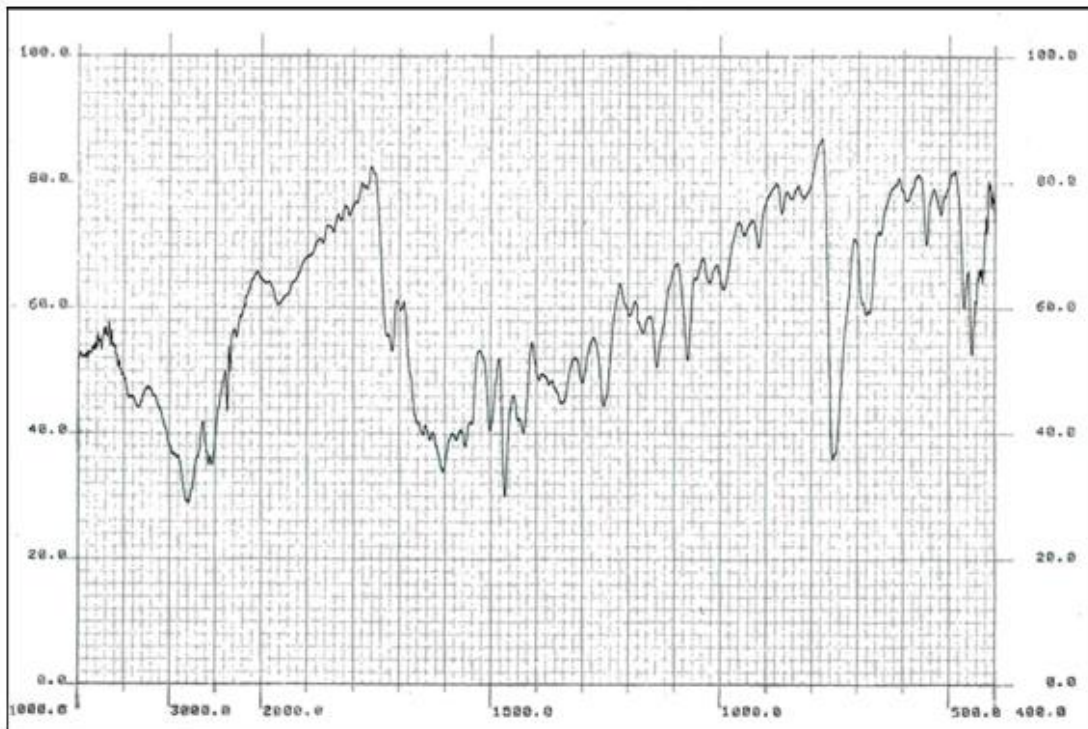
جدول ۳-۳ داده های ICP کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L}1)\text{Cl}_2]\text{Cl}$

درصد وزنی	Fe
مقدار اندازه گیری شده	۶/۶۵
مقدار محاسبه شده	۹/۸۰

با توجه به جدول مشاهده می شود که مقادیر اندازه گیری شده توسط آزمایش به داده های محاسباتی نزدیک است بنابراین فرمول مولکولی لیگاند را می توان به صورت، $[\text{Fe}(\text{L}1)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ در نظر گرفت.

۳-۵-۳- طیف IR کمپلکس [Fe(L1)Cl₂]Cl

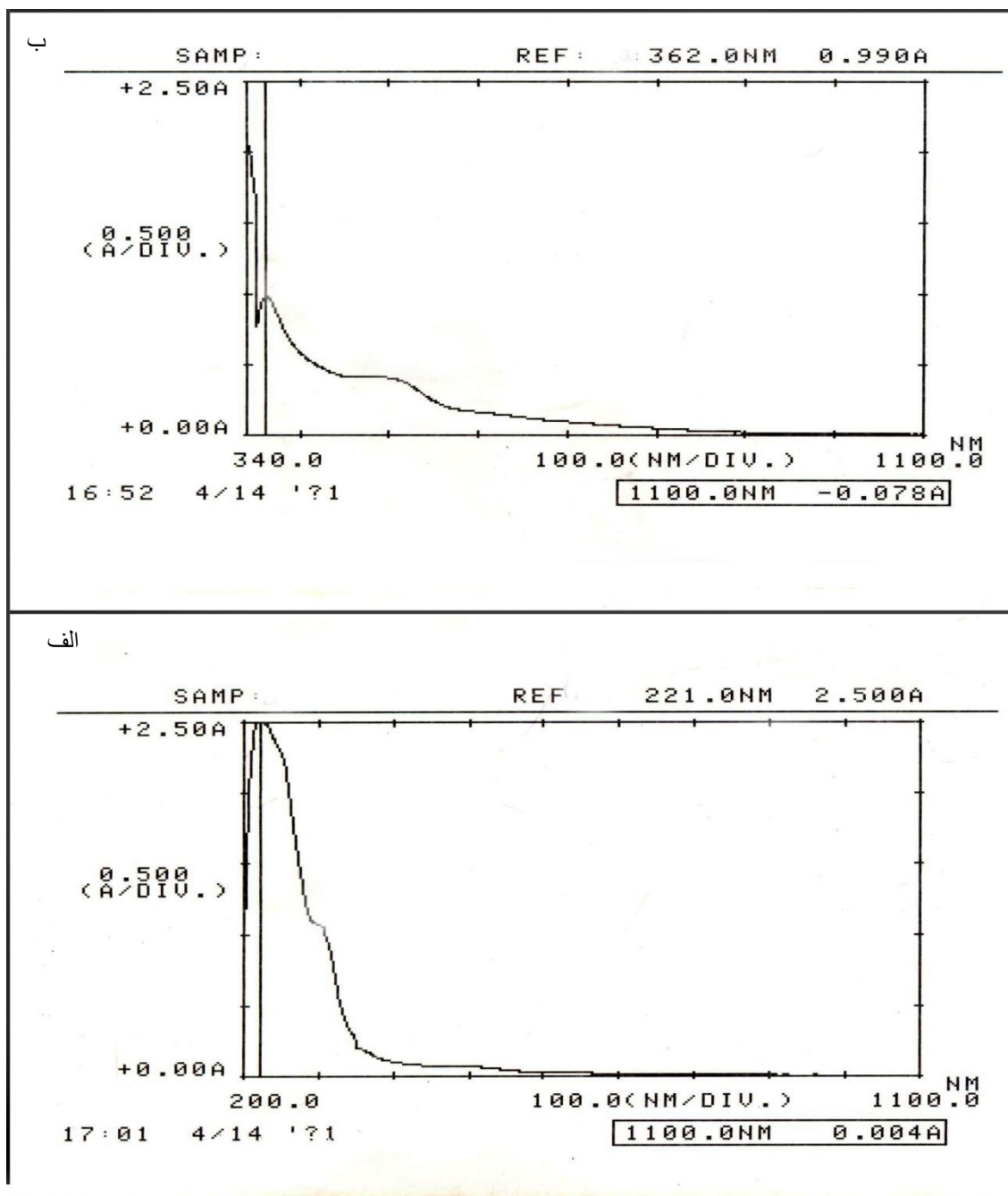
طیف IR کمپلکس [Fe(L1)Cl₂]Cl در شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است. نوار پهن در گستره ۲۵۰۰ تا ۳۵۰۰ cm⁻¹ مربوط به مولکول آب تبلور در ساختار کمپلکس است [۷۷]. نوارهای ۳۳۵۰ و ۳۴۵۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی N-H گروه آمیدی است [۸۴ و ۸۶]. نوار جذبی در ناحیه ۲۸۰۰ cm⁻¹ مربوط به کششی آلیفاتیک است [۸۴]. نوار ۱۷۲۰ cm⁻¹ مربوط به CO گروه کربونیل آمیدی است که فرکانس آن نسبت به لیگاند مربوطه تغییری نکرده است، پس اکسیژن گروه کربونیل در کئوردیناسیون به فلز شرکت نمی‌کند. نوار جذبی ۱۵۸۰ cm⁻¹ لیگاند مربوط به C-N آمیدی، در کمپلکس در ناحیه ۱۵۰۰ cm⁻¹ ظاهر شده است که بخاطر عدم شرکت گروه کربونیل، موجب شده که نیتروژن آمیدی در کئوردیناسیون دخالت داشته باشد و در انرژی پایین‌تری مشاهده شود. از طرفی افزایش فرکانس مربوط به N-H آمیدی نسبت به لیگاند دلیل دیگری است که بپذیریم نیتروژن آمیدی بجای اکسیژن کربونیلی در کئوردیناسیون شرکت می‌کند [۸۸]. نوارهای جذبی مختص حلقه پیریدین بدون جابجایی در همان نواحی مربوط به لیگاند یعنی در ۱۶۰۰، ۱۴۷۰ و ۷۵۰ cm⁻¹ مشاهده شده اند و دلالت بر عدم شرکت نیتروژن حلقه پیریدین در کئوردیناسیون به یون فلزی دارد [۸۸]. نوار جذبی ۱۰۷۰ cm⁻¹ مربوط به C-S گروه تیوفنوکسی است که نسبت به لیگاند در انرژی پایین‌تری ظاهر شده است [۸۸]. پس اتمهای گوگرد تیوفنوکسی در اتصال کئوردیناسیون شرکت می‌کنند. وجود دو نوار جذبی جدید در نواحی ۵۵۰ و ۴۵۰ cm⁻¹ در کمپلکس را می‌توان به ترتیب به فرکانس ارتعاشی Fe-N و Fe-S نسبت داد [۷۳ و ۸۷] که بار دیگر تایید می‌شود که اتصال از طریق نیتروژن آمیدی و گوگرد تیوفنوکسی در کئوردیناسیون می‌باشد. بدین ترتیب L1 بصورت لیگاند چهار کئوردینه از طریق دو اتم نیتروژن آمیدی و دو اتم گوگردی تیوفنوکسی به یون Fe³⁺ متصل می‌شوند و در پی آن کمپلکس پایدار بوجود می‌آورد.



شکل ۳-۱۹ طیف IR کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L}1)\text{Cl}_2]\text{Cl}$

۳-۵-۴ طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L}1)\text{Cl}_2]\text{Cl}$

طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L}1)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰ nm (الف) با غلظت $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (ب) با غلظت $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ در حلال متانول ثبت شده که در شکل ۳-۲۰ نشان داده شده است. در طیف الکترونی کمپلکس سه نوار جذبی در نواحی ۲۲۱، ۳۰۲ و ۵۰۰ nm مشاهده شده است. نوار جذبی ۲۲۱ nm (45248 cm^{-1}) با شدت جذب بالا $27000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ مربوط به جهش درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ است. نوار جذبی ۳۰۲ nm (3312 cm^{-1}) با ضریب 10750 مربوط به جهش درون لیگاندی $n \rightarrow \pi^*$ است. نوار جذبی در ناحیه ۵۰۰ nm (20000 cm^{-1}) با ضریب ۸۱۰ مربوط به جهش انتقال بار فلز به لیگاند $M \rightarrow L$ است [۴۶ و ۸۷]. نوار جذبی دیگری مشاهده نمی‌شود که این رفتار تاییدی بر ساختار هشت وجهی کمپلکس است، زیرا برای یون Fe^{3+} با آرایش الکترونی d^5 در کمپلکس هشت وجهی هیچ نوار جذبی مجاز اسپینی $d \rightarrow d$ وجود ندارد.



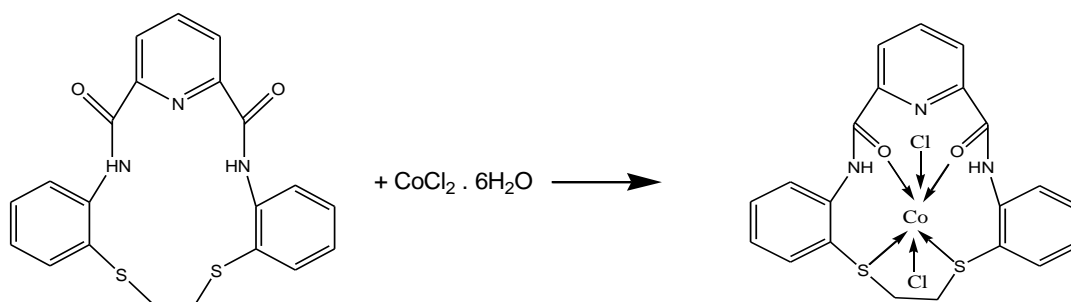
شکل ۳-۲۰ طیف UV-Vis کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$ در حلال متانول الف) غلظت $1 \times 10^{-4} M$ ب) غلظت $5 \times 10^{-5} M$.

۳-۵-۵- نتیجه گیری

با توجه به مقادیر هدایت مولی، داده‌های طیف‌بینی IR و UV-Vis این کمپلکس دو یونی با فرمول $[Fe(L)Cl_2]Cl$ بوده و در آن لیگاند L_1 با دو اتم نیتروژن آمیدی، دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و دو اتم کلر با عدد کئوردیناسیون ۶ به یون Fe^{3+} کئوردینه شده و ساختار هشت‌وجهی را به‌وجود دارد.

۳-۶- بررسی و شناسایی کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

از واکنش لیگاند L1 با کبالت(II) کلرید شش آبه $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ به نسبت مولی یک به یک، کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ تهیه می‌شود (شکل ۳-۲۱).



شکل ۳-۲۱ واکنش تهیه کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

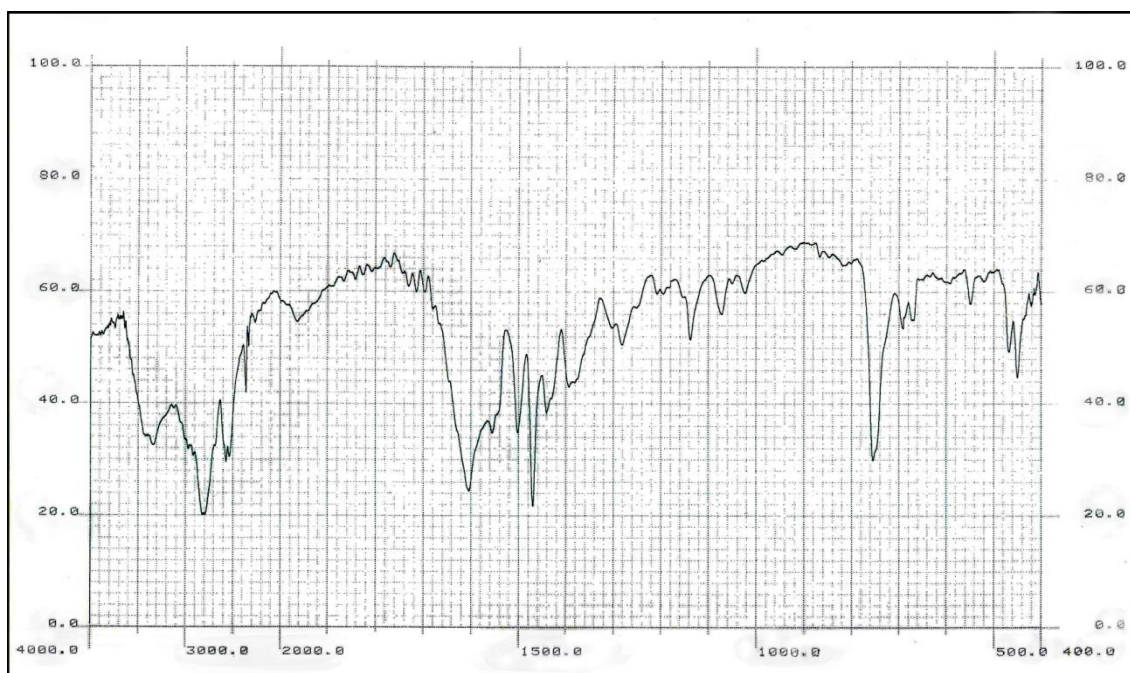
۳-۶-۱- هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول 0.001 M کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ در حلال DMSO برابر $153 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ بدست آمد. هدایت مولی کمپلکس، نشان می‌دهد که ترکیب دارای دو یون بصورت $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]^+$ و Cl^- است، بدین معنی که فرمول پیشنهادی کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ بوده بطوری که دو یون کلرید در قشر داخلی و یک یون کلرید در قشر خارجی کبالت (II) قرار دارد و ساختار هشت وجهی می‌باشد.

۳-۶-۲- طیف IR کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

طیف IR کمپلکس $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ در شکل ۳-۲۲ نشان داده شده است. نوار پهن در ناحیه 2500 الی 3500 cm^{-1} مربوط به آب تبلور در کمپلکس می‌باشد [۸۲]. دو نوار جذبی در 3335 و 3420 cm^{-1} در کمپلکس مربوط به فرکانس کششی N-H گروه آمیدی است که عدم تغییر انرژی آن نسبت به لیگاند دلالت بر عدم شرکت نیتروژن آمیدی در کئوردیناسیون دارد [۸۸]. نوار جذبی قوی

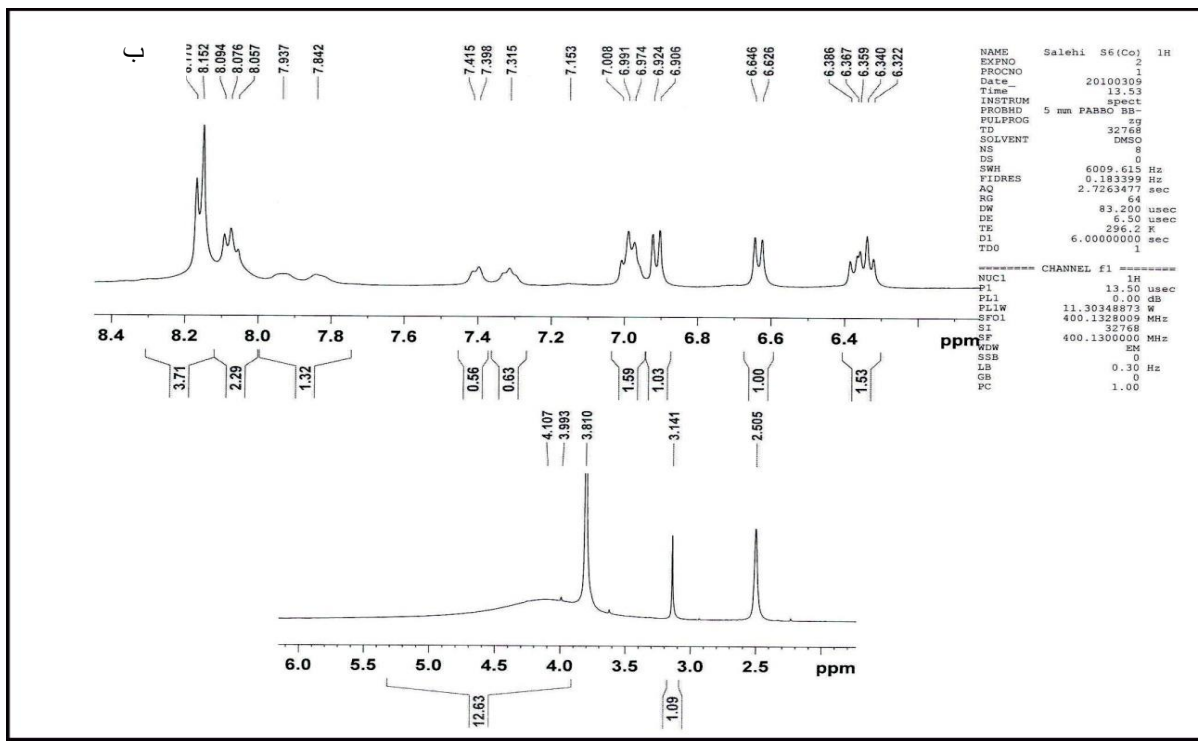
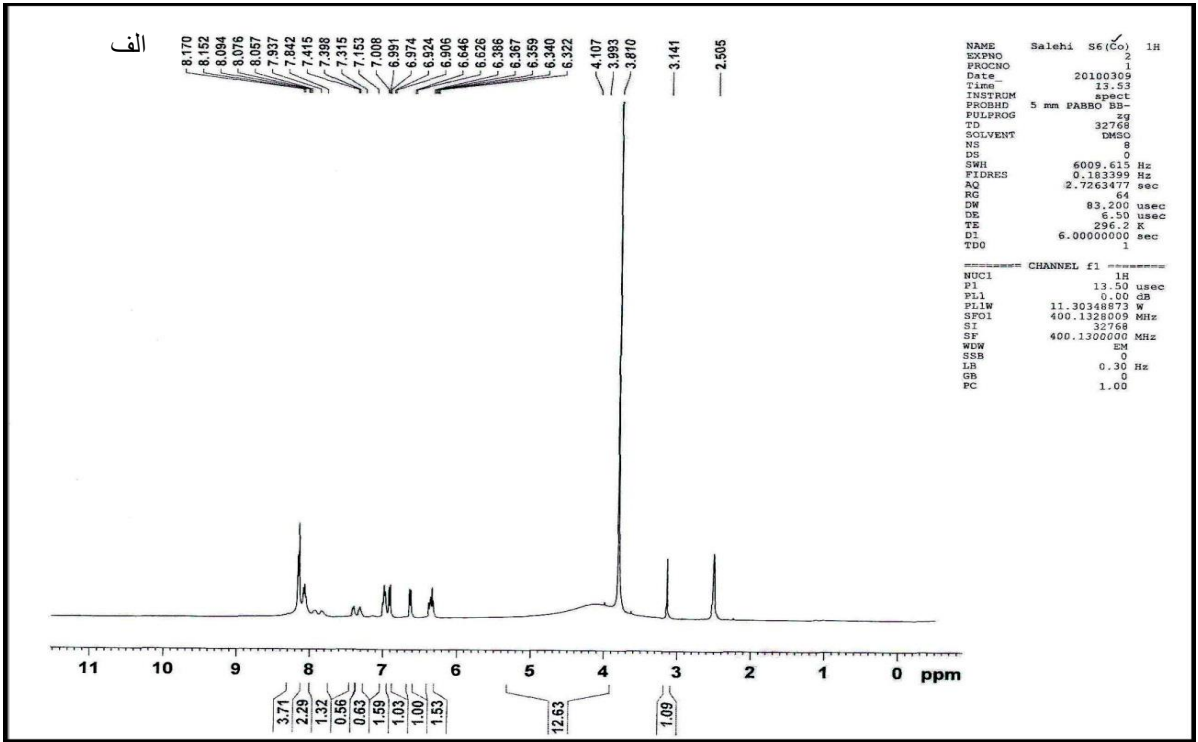
در 1610 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی گروه کربونیل آمیدی است که به علت جابجایی زیاد در کاهش انرژی می‌تواند به خاطر کثوردینه شدن اکسیژن گروه کربونیل به یون Co^{3+} باشد [۸۸]. در ضمن انرژی نوارهای 1610 ، 1475 و 750 cm^{-1} مختص حلقه پیریدین در کمپلکس نسبت به لیگاند تغییر نکرده است. بدین ترتیب اتم نیتروژن پیریدین هم در کثوردینه شدن به فلز شرکت نمی‌کند [۸۸]. نوار جذبی در 1075 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-S گروه تیوفنوکسی است که به خاطر اتصال داتیو گوگرد به یون Co^{3+} در کمپلکس در فرکانس پایین‌تری از لیگاند مشاهده شده است [۸۸]. دو نوار جذبی جدید مشاهده شده در کمپلکس در نواحی 550 و 450 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی Co-O و Co-S در کمپلکس است [۷۳ و ۸۷] که تایید دیگری بر کثوردیناسیون اتم های اکسیژن کربونیلی و گوگرد تیوفنوکسی است. بدین ترتیب L1 بصورت یک لیگاند چهاردندانه از طریق دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و دو اتم اکسیژن کربونیل آمیدی با یون Co^{3+} کمپلکس پایدار تشکیل می‌دهد.



شکل ۳-۲۲ طیف IR کمپلکس $[\text{Co}(\text{L}1)\text{Cl}_2]\text{Cl}$

۳-۶-۳- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{Co}(\text{L}1)\text{Cl}_2]\text{Cl}$

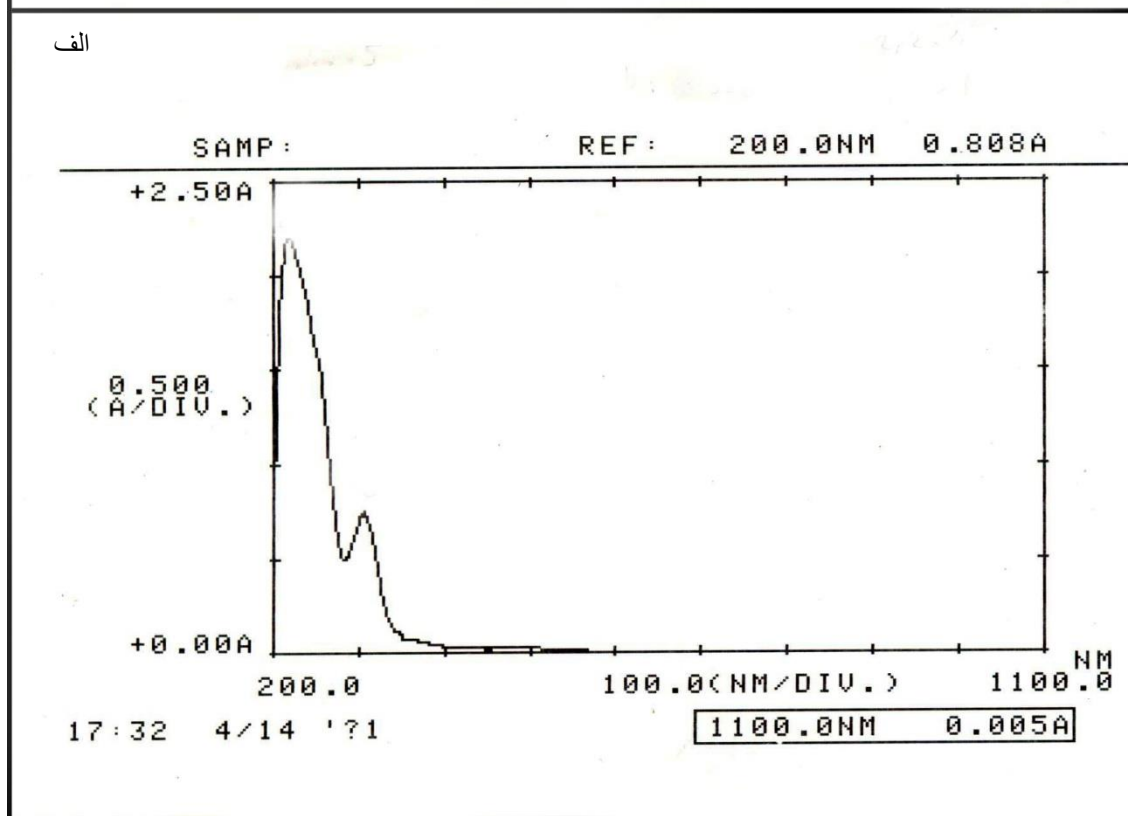
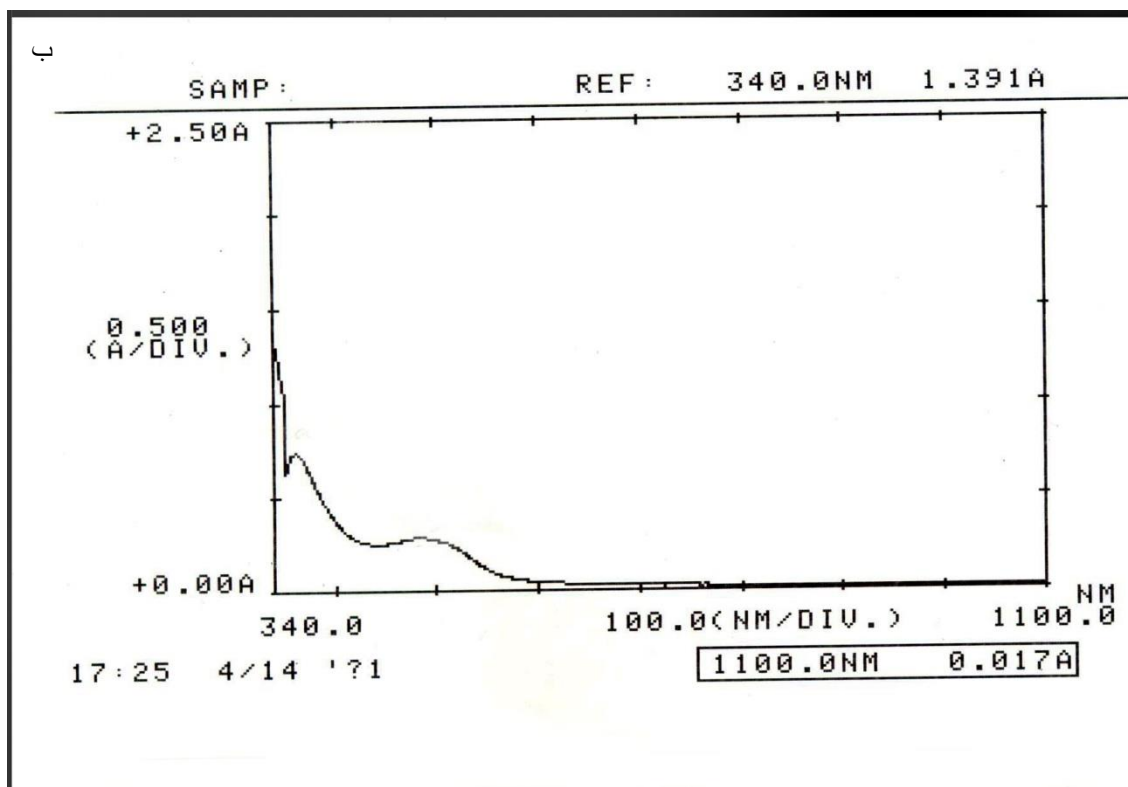
طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{Co}(\text{L}1)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ثبت گردیده و در شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است. ثبت طیف NMR کمپلکس نشان می‌دهد این کمپلکس نمی‌تواند پارامغناطیس باشد بلکه دیامغناطیس است. نوار چند تایی در نواحی $8/07$ تا $8/17\text{ppm}$ مربوط به پروتون‌های حلقه پیریدین دی-کربوکسیلیک‌اسید است [۷۴ و ۸۸]. دو نوار سه تایی در $6/36$ و $7/01\text{ppm}$ مربوط به پروتون‌های هم ارز He ، He' ، Hd و Hd' می‌باشد. همچنین نوار دوتایی در $6/64$ و $6/97\text{ppm}$ را می‌توان به پروتون‌های هم ارز Hf ، Hf' ، Hc و Hc' نسبت داد [۷۴ و ۸۸]. نوار پهن و کوتاه در ناحیه $3/93\text{ppm}$ را می‌توان به گروه آمیدی نسبت داد. نوار یکتایی در $3/12\text{ppm}$ مربوط به دو گروه متیلن هم ارز متصل به گوگرد ($\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}$) است [۷۴ و ۸۴].



شکل ۳-۲۳ الف- طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{Co}(\text{L}1)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ب- طیف گسترده آن در محدوده ی ۰ تا ۱۲ ppm

۳-۶-۴- طیف UV-Vis کمپلکس [Co(L1)Cl₂]Cl

طیف UV-Vis کمپلکس [Co(L1)Cl₂]Cl در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰ nm (الف) با غلظت ۰/۰۰۰۵ M و (ب) با غلظت ۰/۰۰۱ M در حلال متانول ثبت شده که در شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است. در طیف الکترونی این کمپلکس چهار نوار جذبی در نواحی ۲۱۸ ، ۳۰۶ ، ۳۶۲ و ۴۸۵ nm به ترتیب با ضرایب جذب مولی ۴۴۰۸۰ ، ۱۵۰۲۰ ، ۷۴۰ و $280 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ مشاهده شده است. نوار اولی ۲۱۸ nm (45781 cm^{-1}) جهش درون لیگاندی است که با توجه به شدت بالا از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ می باشد. نوار دوم ۳۰۶ nm (32679 cm^{-1}) مربوط به جهش درون لیگاندی $n \rightarrow \pi^*$ است. دو نوار جذبی ۳۶۲ nm (27624 cm^{-1}) و ۴۸۵ nm (20618 cm^{-1}) مربوط به جهش های میدان لیگاندی $d \rightarrow d$ بوده و به ترتیب مربوط به جهش های $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ و $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ می باشند [۴۶ و ۵۴]. از آنجایی که واکنش در یک محیط با جو اتمسفر انجام می گیرد، اکسیژن هوا به آسانی موجب اکسایش Co(II) به Co(III) می گردد و کمپلکس Co(III) با آرایش اربیتال $(t_{2g})^6$ بدست می آید به طوری که طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس ثبت شده، و این رفتار دلیلی بر تشکیل کمپلکس کم اسپین کبالت (III) است و با داده های طیفی UV همخوانی دارد.



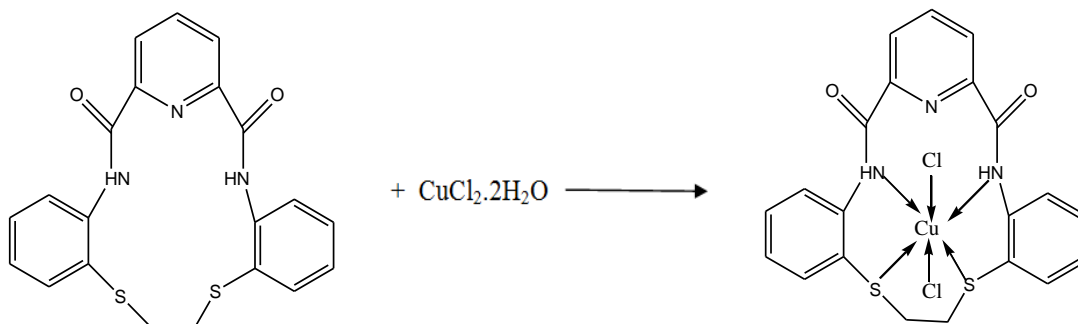
شکل ۳-۲۴ طیف UV-Vis کمپلکس $[Co(L1)Cl_2]Cl$ در حلال متانول الف) غلظت $0.0005M$ ب) غلظت $0.001M$.

۳-۶-۵- نتیجه گیری

با توجه به مقادیر هدایت مولی، داده‌های طیف‌بینی IR، UV-Vis و $^1\text{H-NMR}$ این کمپلکس دو یونی با فرمول $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ بوده و در آن لیگاند L1 با دو اتم اکسیژن کربونیل، دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و دو اتم کلر با عدد کئوردیناسیون ۶ به یون Co^{3+} کئوردینه شده و ساختار هشت‌وجهی دارد.

۳-۷- بررسی و شناسایی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$

از واکنش لیگاند L1 با مس (II) کلرید دو آبه $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی یک به یک کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$ تهیه می‌شود (شکل ۳-۲۵).



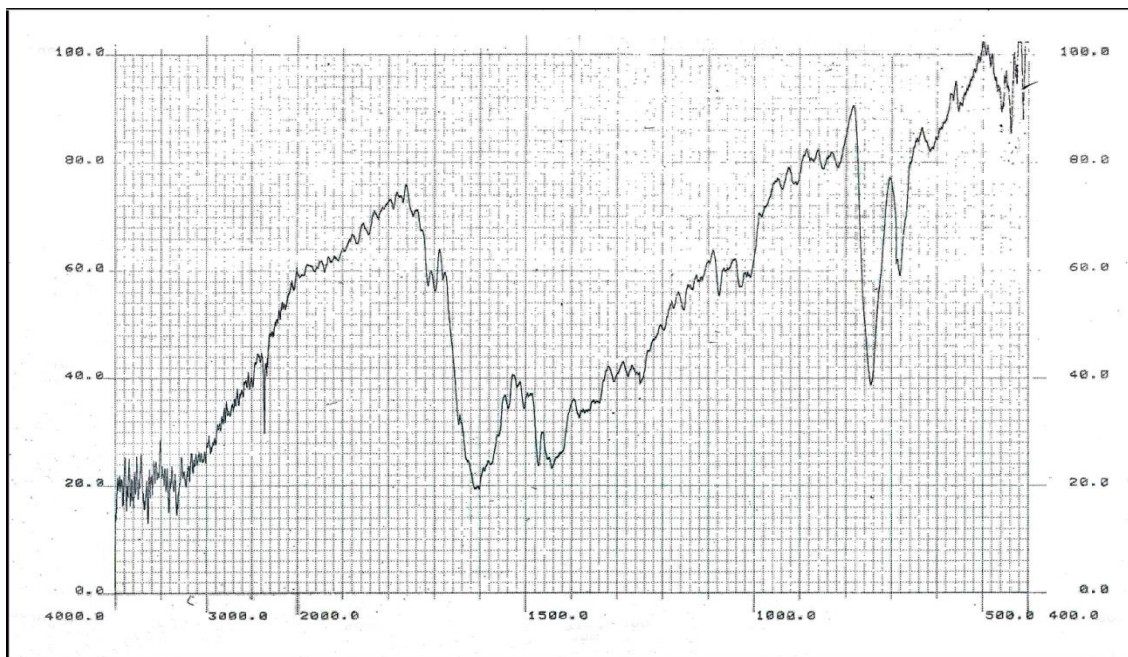
شکل ۳-۲۵ واکنش تهیه کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$

۳-۷-۱- هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول 0.001 M کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$ در حلال DMSO برابر $24/6 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ است. با توجه به هدایت مولی کمپلکس Cu^{2+} انتظار بر این است که غیر الکترولیت باشد. پس بصورت خنثی است لذا فرمول پیشنهادی کمپلکس بصورت $[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}_2]$ می‌باشد.

۳-۷-۲- طیف IR کمپلکس [Cu(L1)Cl₂]

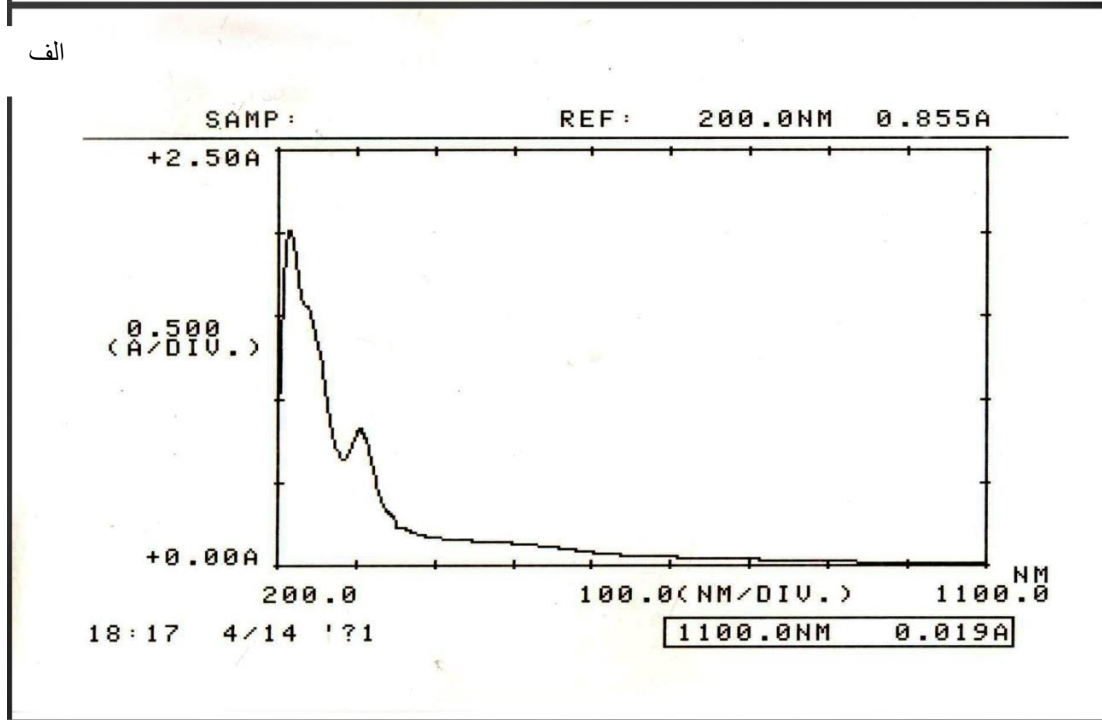
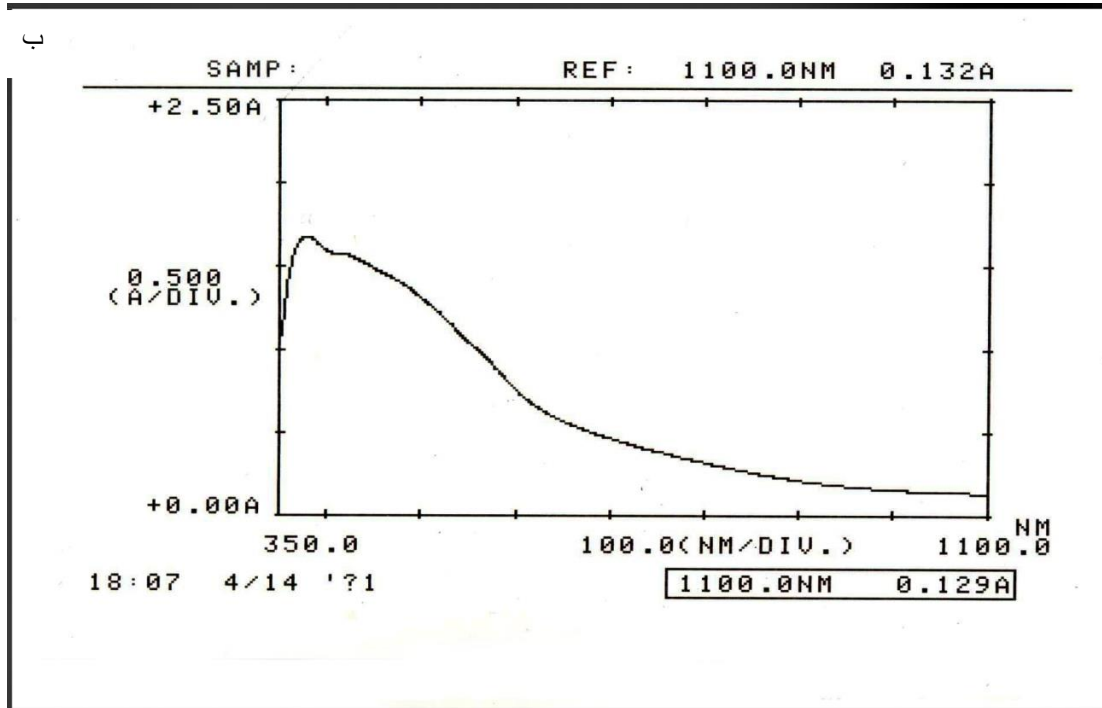
طیف IR کمپلکس [Cu(L1)Cl₂] در شکل ۳-۲۶ نشان داده شده است. دو نوار جذبی مشاهده شده در نواحی ۳۳۳۰ و 3420 cm^{-1} طیف IR کمپلکس مربوط به N-H گروه آمیدی است که اندکی انرژی شان افزایش یافته است [۷۴]. نوار پهن در ناحیه ۲۵۰۰ الی 3500 cm^{-1} که مربوط به مولکول آب است، در این کمپلکس دیده نشده است. بنابراین برخلاف کمپلکس های قبلی، آب تبلور در این کمپلکس وجود ندارد. دو نوار جذبی ۱۷۰۰ و 1715 cm^{-1} مربوط به کربونیل های گروه آمیدی است که مقدار آن نسبت به لیگاند جابجا نشده است، یعنی کربونیل در کئوردیناسیون شرکت نمی کند. نوار جذبی 1540 cm^{-1} مربوط به C-N گروه آمیدی است که فرکانس آن نسبت به لیگاند در انرژی پایین تر ظاهر شده است و از طرفی تغییر در فرکانس ارتعاش N-H گروه آمیدی دلالت بر کئوردیناسیون نیتروژن آمیدی در تشکیل کمپلکس است [۸۸]. نوارهای جذبی مختص حلقه پیریدین بدون جابجایی در همان نواحی مربوط به لیگاند یعنی در ۱۶۰۰، 1475 و 745 cm^{-1} مشاهده شده اند و دلالت بر عدم شرکت نیتروژن حلقه پیریدین در کئوردیناسیون به یون فلزی دارد [۸۸]. نوار جذبی 1070 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-S گروه تیوفنوکسی است که در انرژی پایین تر نسبت به لیگاند مشاهده شده و دلالت بر دخالت اتم های گوگرد در اتصال داتیو با یون فلزی است [۸۵] و [۸۸]. نوارهای جذبی جدید در نواحی 620 cm^{-1} و 440 cm^{-1} را می توان بترتیب به ارتعاش Cu-N و Cu-S در کمپلکس نسبت داد که بار دیگر تاییدی بر اتصال از طریق نیتروژن آمیدی و اتم گوگرد تیوفنوکسی با یون Cu^{2+} دارد [۸۸]. به این ترتیب L1 بصورت لیگاند چهار دندانه از سوی دو اتم نیتروژن آمیدی، دو اتم گوگرد تیوفنوکسی با اتم مرکزی یعنی یون Cu^{2+} کمپلکس مسطح مربعی تشکیل می دهد [۸۴].



شکل ۳-۲۶ طیف IR کمپلکس [Cu(L1)Cl₂]

۳-۷-۳- طیف UV-Vis کمپلکس [Cu(L1)Cl₂]

طیف UV-Vis کمپلکس [Cu(L1)Cl₂] در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰ nm (الف) با غلظت ۰/۰۰۰۱ M و (ب) با غلظت ۰/۰۰۱ M در حلال متانول ثبت شده که در شکل ۳-۲۷ نشان داده شده است. در طیف الکترونی این کمپلکس چهار نوار جذبی در نواحی ۲۱۵، ۳۰۲، ۳۷۶ و ۴۲۰ nm به ترتیب با ضرایب جذب مولی ۲۰۱۷۰، ۸۱۳۰، ۱۶۷ و $۱۵۷ \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ مشاهده شده است. نوارهای جذبی ۲۱۵ nm (۴۶۵۱۱cm^{-1}) و ۳۰۲ nm (۳۳۱۱۲cm^{-1}) مربوط به جهش‌های درون لیگاندی به ترتیب از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ می‌باشند. دو نوار جذبی ۳۷۶ nm (۲۶۵۹۵cm^{-1}) و ۴۲۰ nm (۲۴۰۹۶cm^{-1}) با انرژی نزدیک به هم و ضریب جذب مولی نزدیک به ۱۵۰ مربوط به جهش میدان لیگاندی از نوع $d \rightarrow d$ است. نوار اولی مربوط به جهش ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ و نوار دوم مربوط به جهش ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ است. کمپلکس‌های مسطح مربعی یک نوار جذبی در طیف الکترونی دارند، در حالی که در کمپلکس‌های هشت وجهی به خاطر اثر یان تیر دو نوار $d \rightarrow d$ با انرژی نزدیک به هم مشاهده می‌شود. از آنجاییکه دو نوار در ناحیه $d \rightarrow d$ با انرژی نزدیک به هم مشاهده شده اند لذا ساختار کمپلکس هشت وجهی است [۴۶ و ۵۴].



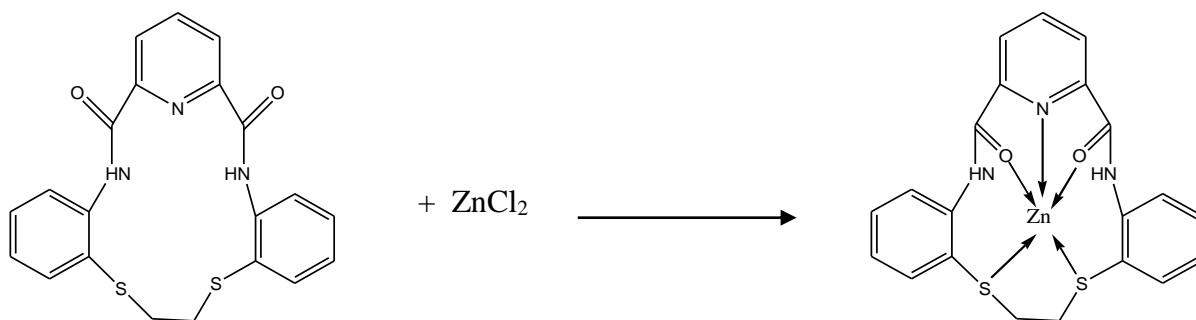
شکل ۳-۲۷ طیف UV-Vis کمپلکس [Cu(L1)Cl₂] در حلال متانول الف) غلظت ۰/۰۰۰۱M ب) غلظت ۰/۰۰۱M

۳-۷-۴- نتیجه گیری

با توجه به مقادیر هدایت مولی، داده‌های طیف‌بینی IR و UV-Vis این کمپلکس خنثی بوده، یونهای کلرید در قشر داخلی قرار دارند و دارای فرمول آن $[Cu(L1)Cl_2]$ می‌باشند و در آن لیگاند L1 با دو اتم نیتروژن آمیدی و دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و دو اتم کلر با عدد کئوردیناسیون ۶ به یون Cu^{2+} کئوردینه شده و ساختار هشت وجهی نامنتظم (تتراگونال) را به وجود می‌آورد.

۳-۸- بررسی و شناسایی کمپلکس $[ZnL1]Cl_2$

کمپلکس $[ZnL1]Cl_2$ از واکنش لیگاند L1 با روی کلرید، $ZnCl_2$ با نسبت مولی یک به یک تهیه می‌شود (شکل ۳-۲۸).



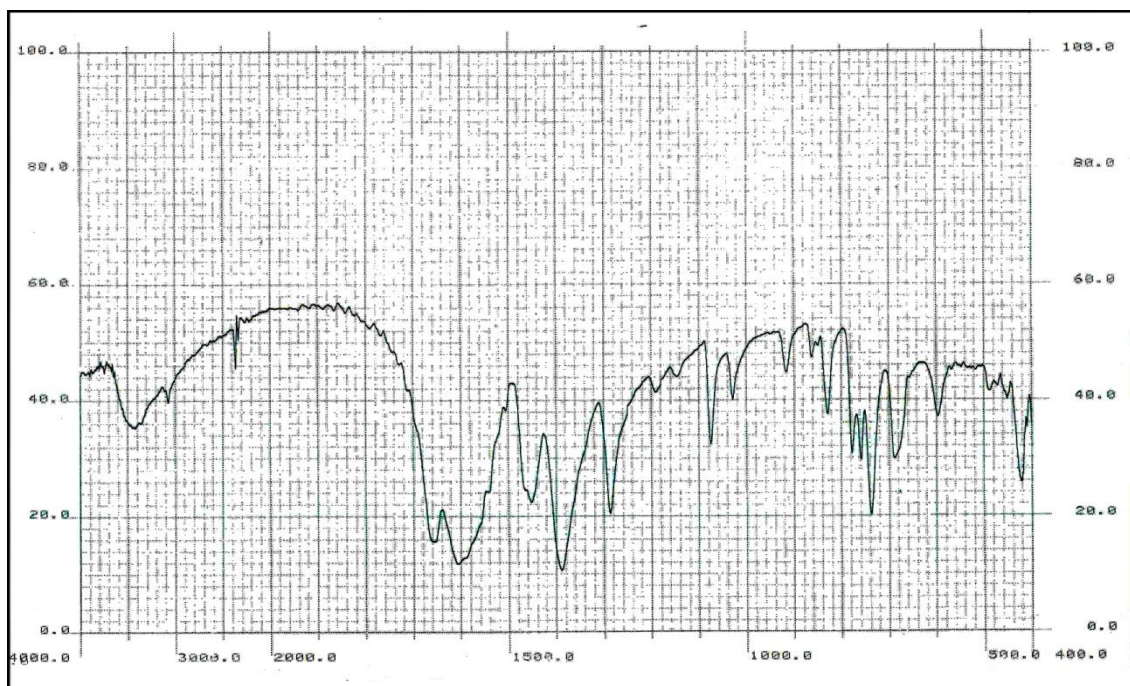
شکل ۳-۲۸ واکنش تهیه کمپلکس $[ZnL1]Cl_2$

۳-۸-۱- هدایت سنجی کمپلکس $[ZnL1]Cl_2$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول $0.001 M$ کمپلکس $[ZnL1]Cl_2$ در حلال DMSO برابر $210 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$ است. با توجه به این هدایت مولی، کمپلکس دارای سه یون $[ZnL1]^{2+}$ و $2Cl^-$ است. یون Cl^- در قشر کئوردیناسیون خارجی قرار دارد پس فرمول پیشنهادی $[ZnL1]Cl_2$ است.

۳-۸-۲- بررسی طیف IR کمپلکس [ZnL1]Cl₂

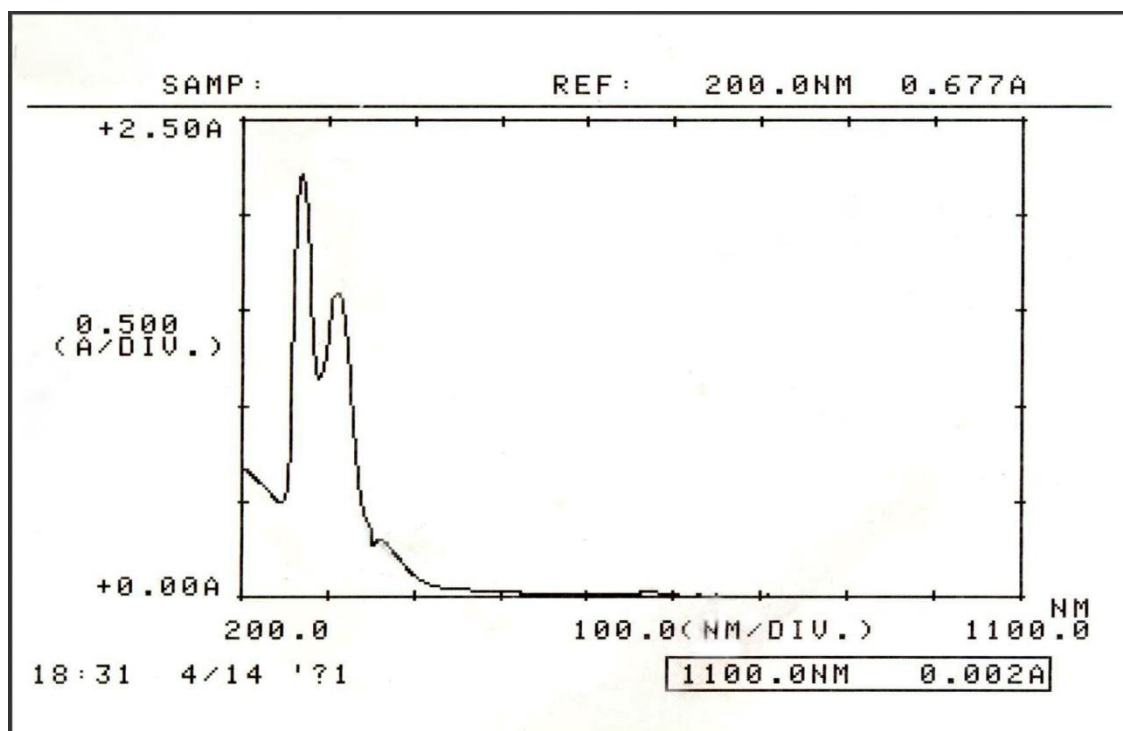
طیف IR کمپلکس [ZnL1]Cl₂ در شکل ۳-۲۹ نشان داده شده است. نوار پهن در گستره ۳۰۰۰ تا ۳۶۰۰ cm⁻¹ مربوط به حضور آب تبلور در کمپلکس نوارهای گروه N-H آمیدی را پوشانده است [۸۵ و ۸۹]. نوار جذبی در ناحیه ۱۶۶۰ cm⁻¹ مربوط به کربونیل گروه آمیدی است که بدلیل کاهش در فرکانس ارتعاشی می‌توان به شرکت گروه کربونیل در کئوردیناسیون به یون فلزی نسبت داد [۸۲]. نوارهای جذبی مشخص حلقه پیریدین، در نواحی پایین‌تر یعنی در ۱۶۰۰، ۱۴۵۰ و ۷۴۰ cm⁻¹ مشاهده شده که دلالت بر اتصال اتم نیتروژن حلقه پیریدین به یون فلزی است [۸۸]. نوار جذبی قوی در ۱۳۹۰ cm⁻¹ مربوط به فرکانس کششی C-N است که انرژی آن نسبت به لیگاند تغییر نکرده است و باردیگر تاییدی بر عدم دخالت نیتروژن آمیدی در کئوردیناسیون است [۸۸]. نوار جذبی ۱۰۷۵ cm⁻¹ مربوط به فرکانس کششی C-S گروه تیوفنوکسی است که انرژی آن نسبت به لیگاند پایین‌تر آمده است. این کاهش فرکانس را می‌توان به شرکت اتم گوگرد تیوفنوکسی در تشکیل پیوند کئوردیناسیون نسبت داد [۸۵ و ۸۸]. نوارهای جذبی جدید در نواحی ۶۸۰ cm⁻¹ و ۴۲۰ cm⁻¹ را می‌توان بترتیب به فرکانس ارتعاشی Zn-O و Zn-S در کمپلکس نسبت داد [۷۳ و ۸۷]. به این ترتیب L1 بصورت لیگاند پنج دندانه از طریق دو اتم اکسیژن گروه کربونیل، دو اتم گوگرد گروه تیوفنوکسی و نیتروژن حلقه پیریدین با یون Zn²⁺ کمپلکس پایدار تشکیل می‌دهد [۸۸].



شکل ۳-۲۹ طیف IR کمپلکس [ZnL1]Cl₂

۳-۸-۳- طیف UV-Vis کمپلکس [ZnL1]Cl₂

طیف UV-Vis کمپلکس روی در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰nm در حلال DMSO داغ با غلظت ۰/۰۰۱M ثبت شد که در شکل ۳-۳۰ نشان داده شده است. نوارهای جذبی مشاهده شده در طیف الکترونی کمپلکس در نواحی ۲۴۸ nm (40322cm^{-1}) و ۳۱۱ nm (32154cm^{-1}) به ترتیب با ضرایب ۲۲۱۶ و ۱۵۹۱ در همان نواحی جذبی لیگاند مشاهده شده‌اند، لذا این نوارهای جذبی به ترتیب مربوط به جهش‌های درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ می‌باشند [۴۶ و ۵۴ و ۸۴]. همانطور که انتظار می‌رفت در کمپلکس روی بخاطر آرایش d^{10} ، جهش $d \rightarrow d$ مشاهده نشده است. بدلیل اینکه کمپلکس در DMSO داغ کم محلول بود زمان کافی برای گرفتن طیف NMR وجود نداشت.



شکل ۳-۳۰ طیف UV-Vis کمپلکس $[ZnL1]Cl_2$ در حلال DMSO با غلظت $0.001M$.

۳-۴-۴- نتیجه گیری

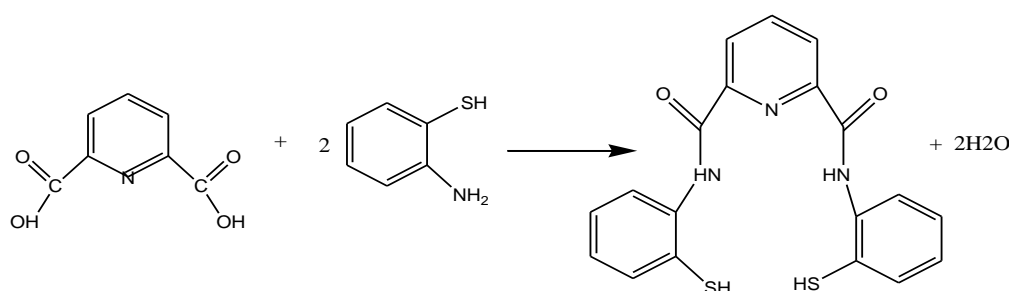
با توجه به مقادیر هدایت مولی، داده‌های طیف بینی IR و UV-Vis این کمپلکس سه یونی با فرمول $[ZnL1]Cl_2$ بوده و در آن لیگاند L_1 با دو اتم اکسیژن کربونیل، دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و یک اتم نیتروژن پیریدینی با عدد کئوردیناسیون ۵ به یون Zn^{2+} کئوردینه می‌شود و بخاطر آرایش d^{10} ، هیچ جهشی $d \rightarrow d$ (میدان لیگاندی) ندارد.

۹-۳- بررسی و شناسایی لیگاند N',N-بیس(۲-تیوفنل)-۶و۲-پیریدین دی کربوکسامید

(L2)

۹-۳-۱- واکنش تهیه لیگاند L2

لیگاند L2 از واکنش دی پیکولینیک اسید یا DPA با ۲-آمینوتیوفنل به نسبت مولی یک به دو در حلال متانول بدست می‌آید (شکل ۳-۳۱). در ساختار لیگاند L2 بر خلاف لیگاند L1 ترکیب آلیفاتیک وجود ندارد. پس انتظار می‌رود که شواهد موجود مثل طیف بینی IR و NMR این مسئله را تایید کند.



شکل ۳-۳۱ واکنش تهیه لیگاند L2

واکنش تهیه L2 شامل واکنش یک دی کربوکسیلیک اسید با یک ترکیب دی آمین است که در پی آن با حذف دو مولکول آب، یک ترکیب دی آمیدی یعنی همان لیگاند L2 بدست می‌آید.

۹-۳-۲- شواهد تشکیل لیگاند L2

لیگاند L2 بدست آمده بوسیله آنالیز عنصری، طیف بینی IR, ¹HNMR, ¹³CNMR, Mass مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. برخی خواص فیزیکی لیگاند L2 تهیه شده با مواد اولیه آن کاملاً متفاوت می‌باشد. مثلاً دمای ذوب این لیگاند برابر 222°C تا 225°C است در صورتیکه دمای ذوب دی اسید اولیه برابر 265°C و دمای ذوب ۲-آمینو تیوفنل 27°C می‌باشد. دی پیکولینیک اسید اولیه در آب حل می‌شود اما لیگاند L2 در آب حل نمی‌شود. در ضمن دی پیکولینیک اسید اولیه سفید رنگ ولی لیگاند L2 بلور های زرد رنگ هستند.

۳-۹-۲-۱- آنالیز عنصری لیگاند L2

نتایج حاصل از آنالیز عنصری لیگاند L2 در جدول ۳-۴ آورده شده است.

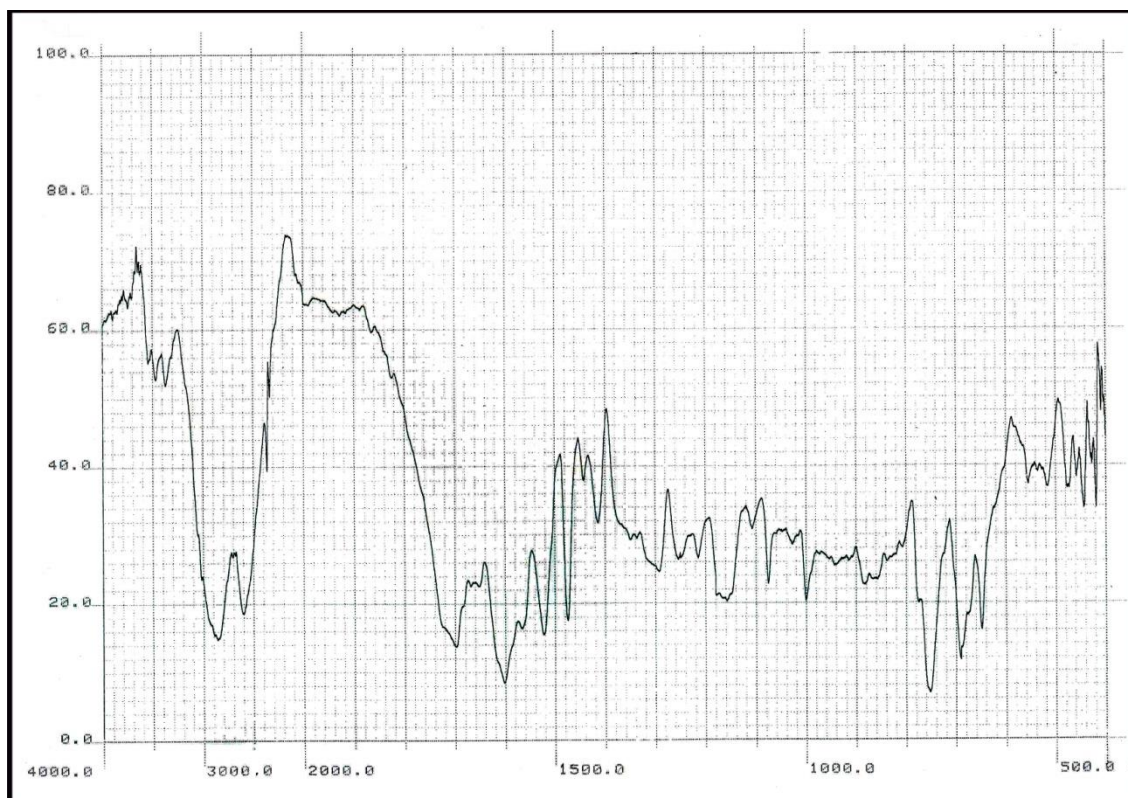
جدول ۳-۴ داده های تجزیه عنصری لیگاند L2

درصد وزنی	C	H	N
مقدار اندازه گیری شده	۵۹/۲۲	۳/۸۴	۱۰/۸۵
مقدار محاسبه شده	۵۹/۸۴	۳/۹۳	۱۱/۰۲

با توجه به جدول مشاهده می شود که مقدار اندازه گیری شده توسط آزمایش به داده های محاسباتی نزدیک است، بنابراین فرمول مولکولی لیگاند را می توان به صورت $C_{19}H_{15}N_3S_2O_2$ در نظر گرفت.

۳-۹-۲-۲- طیف IR لیگاند L2

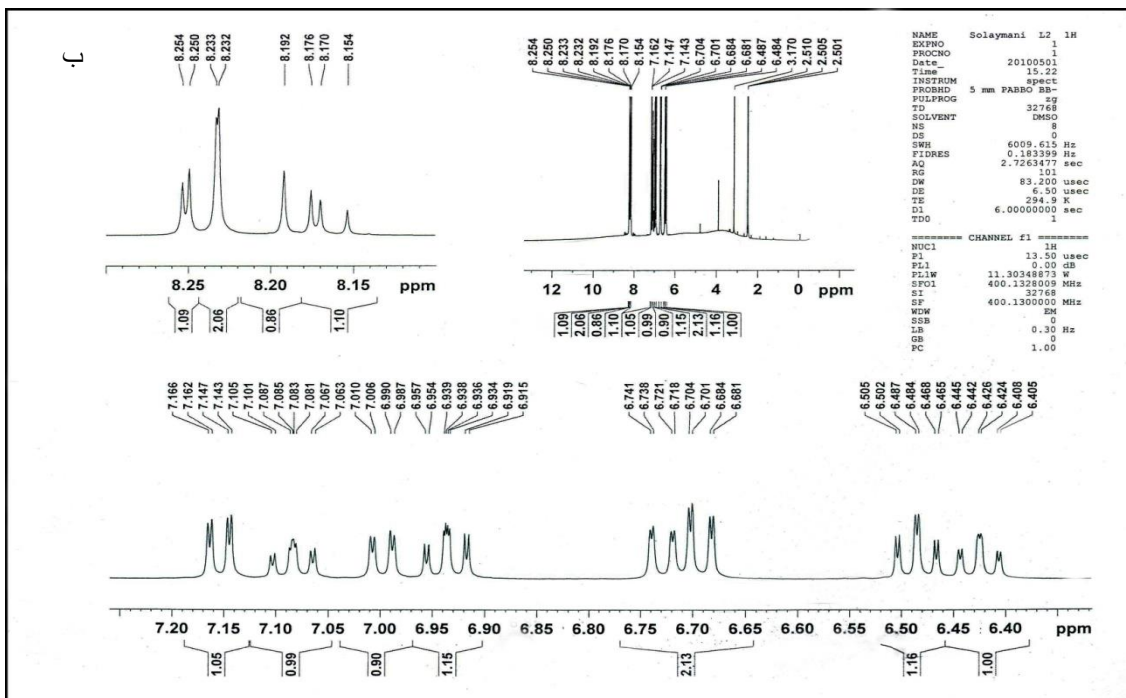
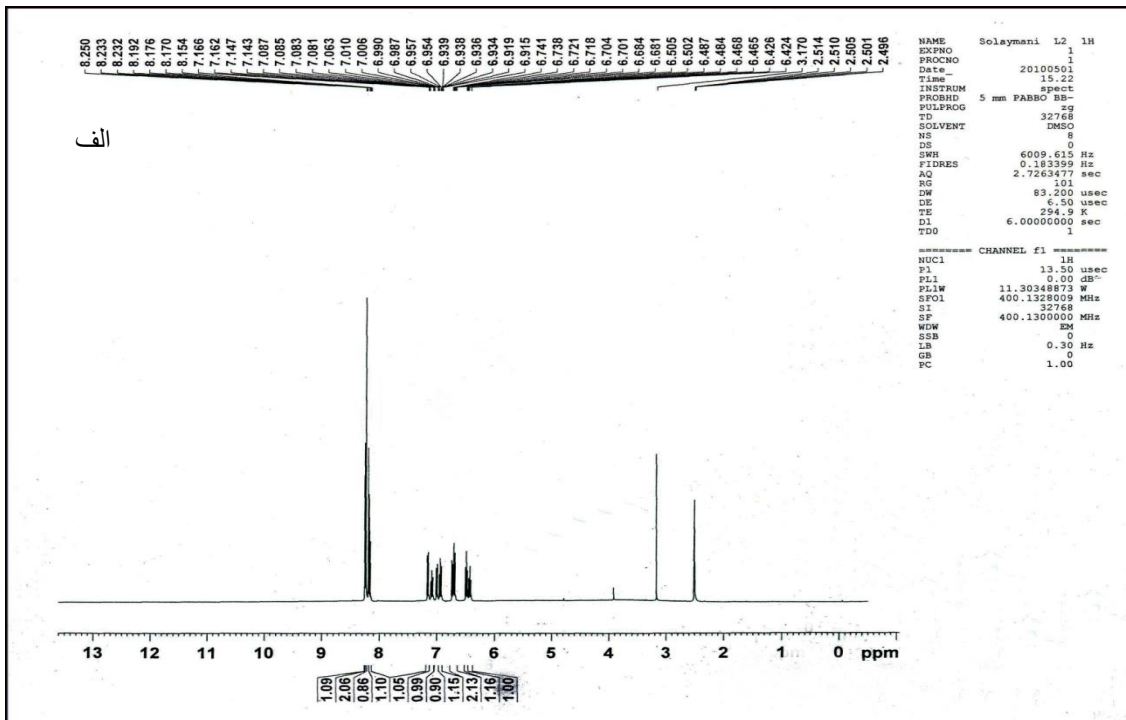
طیف IR لیگاند L2 در شکل ۳-۳۲ نشان داده شده است. نوار جذبی مشاهده شده در طیف IR لیگاند L2 در نواحی 3370 و 3450 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی N-H گروه آمیدی است [۸۴ و ۸۶]. نوار پهن در ناحیه 2500 الی 3500 مربوط به وجود آب در لیگاند است [۷۴]. نوار جذبی قوی در ناحیه 1700 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی گروه کربونیل، C=O است [۸۴ و ۸۵]. نوارهای جذبی 1600 ، 1475 و 750 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی C=N، خمشی و تغییر شکل حلقه پیریدین است [۹۶]. نوار 1570 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-N آمیدی است [۸۷ و ۸۸]. و سرانجام نوار جذبی در 1160 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-S گروه تیوفنوکسی موجود در لیگاند L2 است [۷۳ و ۷۷].



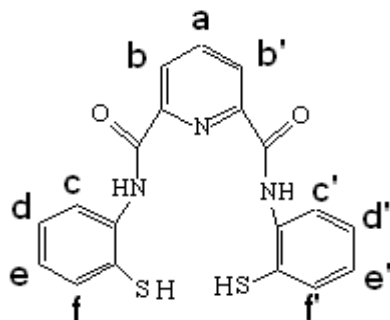
شکل ۳-۳۲ طیف IR لیگاند L2

۳-۲-۹-۳ طیف ¹HNMR لیگاند L2

طیف ¹HNMR لیگاند L2 در شکل ۳-۳۳ نشان داده شده است. نوار چند تایی در ناحیه ۸/۱۵ تا ۸/۲۵ ppm مربوط به پروتونهای حلقه پیریدین دی کربوکسیلیک اسید است [۷۴ و ۸۸]. انواع پروتون های موجود در لیگاند L2 در شکل ۳-۳۴ نشان داده شده است. دو نوار سه تایی در ۶/۴۲ و ۶/۷۰ ppm و ۷/۰۸ مربوط به پروتونهای هم ارز He، He'، Hd و Hd' می باشد. همچنین نوار دوتایی در ۶/۷۰ و ۷/۱۴ ppm را می توان به پروتونهای هم ارز Hf، Hf'، Hc و Hc' نسبت داد. بدلیل اینکه لیگاند ایزومر نوری دارد هر کدام از نوارها خود نیز به صورت دوتایی ظاهر می شوند که در قسمت گسترده طیف بخوبی قابل مشاهده است [۷۴ و ۸۸]. نوار پهن و کوتاه در ناحیه ۳/۷۵ ppm را می توان به NH گروه آمیدی نسبت داد که بخوبی قابل مشاهده نیست [۷۴ و ۸۴]. نوار یکتایی در ناحیه ۳/۱۷ ppm مربوط به پروتون گروه تیوفنل (-SH) حلقه لیگاند L2 است.



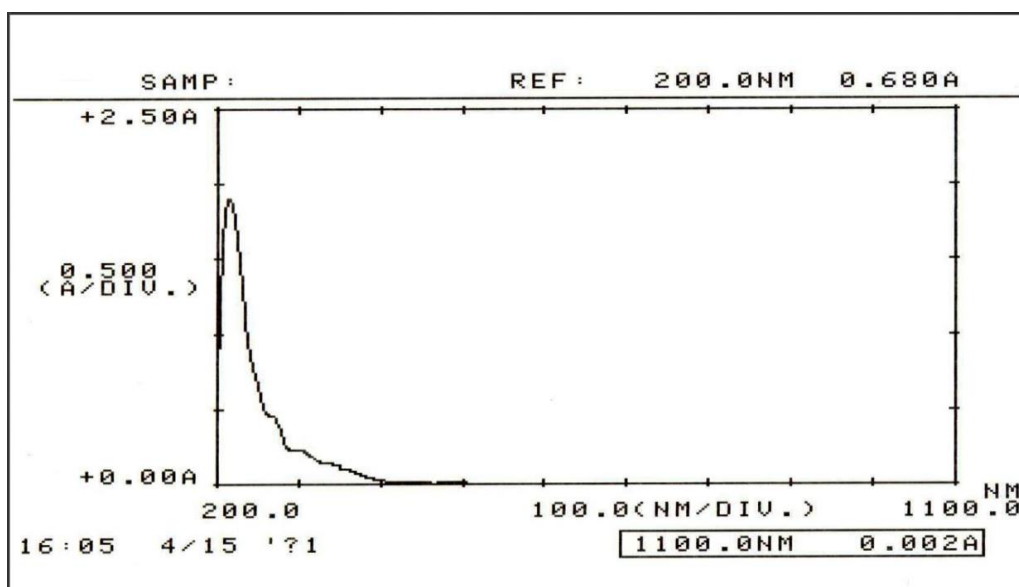
شکل ۳-۳ الف- طیف ¹H NMR لیگاند L2 ب- طیف گسترده آن در محدوده ی ۰ تا ۱۴ ppm



شکل ۳-۳۴ انواع پروتون ها در لیگاند L2

۳-۹-۲-۴- طیف UV-Vis لیگاند L2

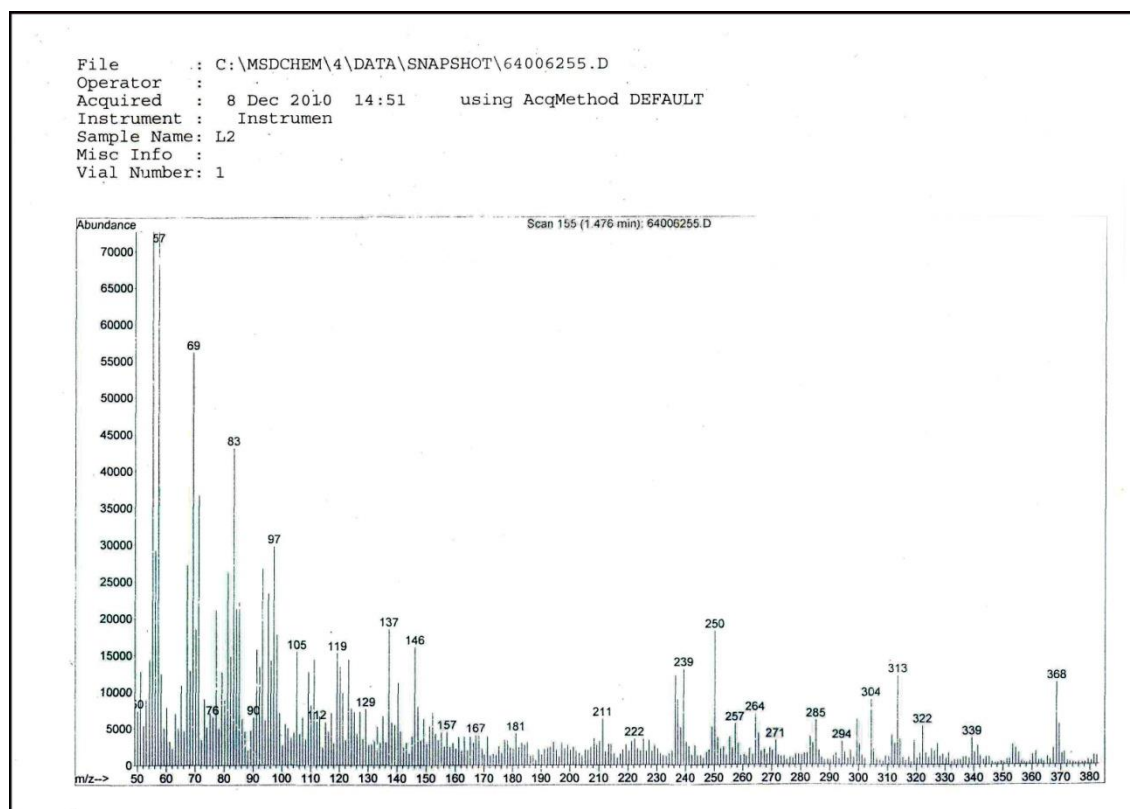
طیف UV-Vis لیگاند L2 در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰nm با غلظت ۰/۰۰۰۲۵ M در حلال متانول ثبت شد که در شکل ۳-۳۵ نشان داده شده است. در طیف UV-Vis لیگاند L2 دو نوار جذبی در نواحی ۲۱۴ و ۲۷۰ nm مشاهده شده است. نوار جذبی ۲۱۴ (46728 cm^{-1}) با ضریب جذب مولی $76280 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ با توجه به شدت بالای آن مربوط به انتقالات درون لیگاندی است و به جهش الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ نسبت داده می‌شود. نوار جذبی ۲۷۰ (37037 cm^{-1}) با ضریب جذب مولی 18120 cm^{-1} مربوط به انتقالات درون لیگاندی از نوع $n \rightarrow \pi^*$ می‌باشد. [۴۶ و ۵۴ و ۷۷ و ۸۴].



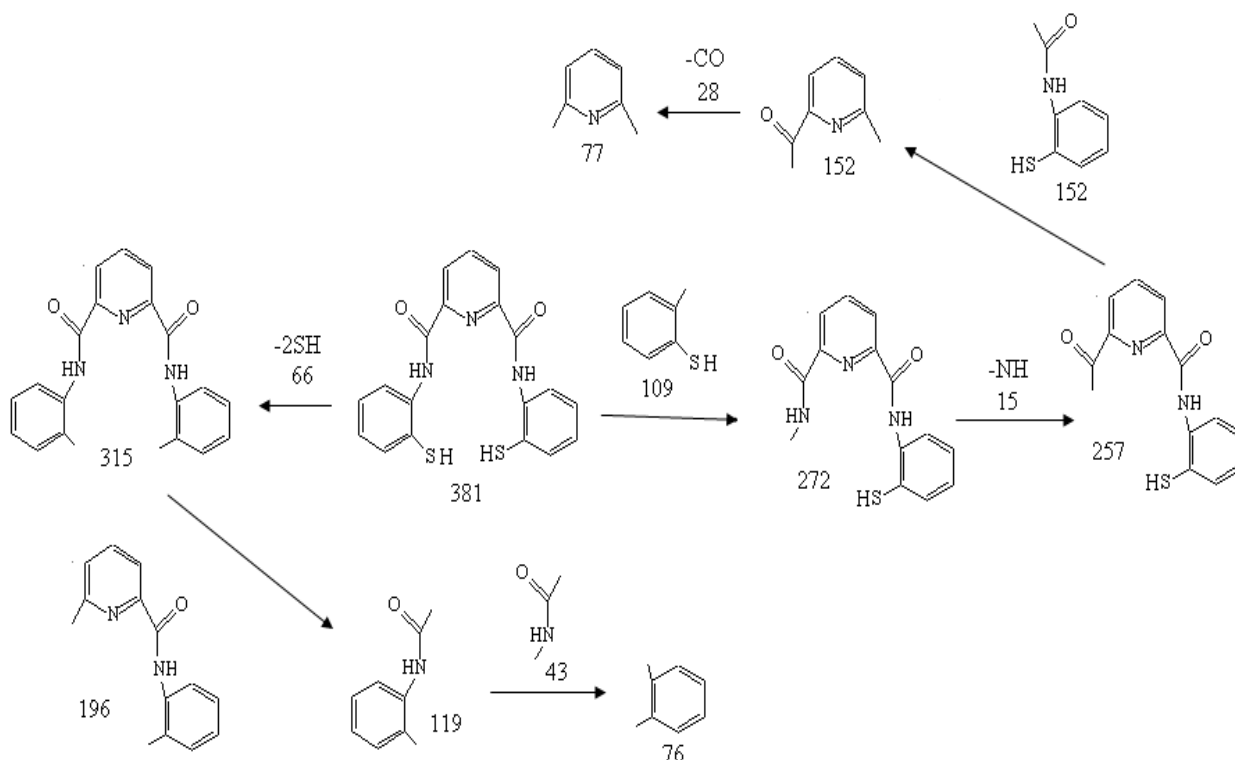
شکل ۳-۳۵ طیف UV-Vis لیگاند L2 در حلال متانول با غلظت ۰/۰۰۰۲۵M

۳-۹-۲-۵- طیف جرمی (Mass) لیگاند L2

طیف جرمی لیگاند L2 در شکل ۳-۳۶ و الگوی شکسته شدن آن در شکل ۳-۳۷ نشان داده شده است. آخرین نواری در ناحیه $\frac{m}{z}$ ۳۸۱ مربوط به جرم M^+ می‌باشد که با جرم مولی لیگاند مطابقت می‌کند. یون مولکولی مادر با از دست دادن دو گروه (-SH) به یونی با جرم $\frac{m}{z}$ ۳۱۵ تبدیل می‌شود. از طرفی یون مولکولی مادر با از دست دادن یک گروه تیوفنل (-C₆H₅S) به یونی با جرم $\frac{m}{z}$ ۲۷۲ تبدیل می‌شود. یون حلقه بنزن به جرم $\frac{m}{z}$ ۷۶ نیز مشاهده می‌گردد. وجود یونهای دیگر در طیف جرمی بخوبی الگوی شکافتگی مولکول مادر که همان لیگاند L2 است را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر شکسته شدن یونها در طیف جرمی یکبار دیگر لیگاند L2 را به اثبات می‌رساند.



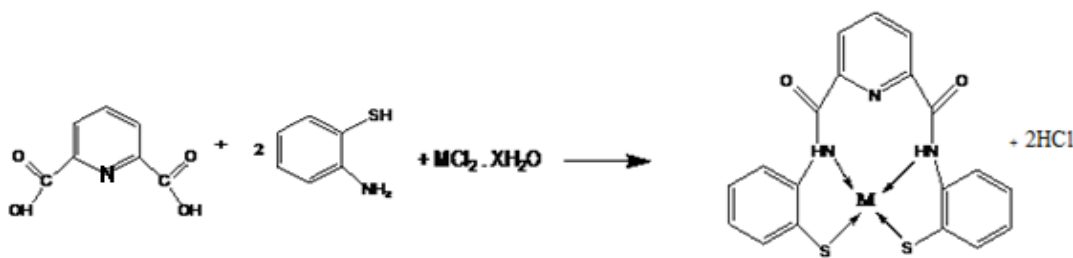
شکل ۳-۳۶ طیف جرمی لیگاند L2



شکل ۳-۳۷ الگوی شکسته شدن طیف جرمی لیگاند L2

۳-۱۰-تهیه و شناسایی کمپلکس های لیگاند L2

از واکنش لیگاند L2 ($C_{19}H_{15}N_3O_2S_2$) با نمک های کلرید فلزات Mn, Fe, Co, Ni, Cu و Zn ، به نسبت مولی یک به یک کمپلکس حاصل می شود (شکل ۳-۳۸). با توجه به شواهد، لیگاند L2 از سمت N یا O گروه آمیدی، N پیریدینی و دو اتم S از گروه تیوفنوکسی به یون فلز مرکزی M کئوردینه می شود و دو هیدروژن تیوفنل با دو اتم کلر نمک تبدیل به دو مول گاز HCl می شوند که خروج این گاز با یون نقره تست شد. نحوه اتصال کلر در این کمپلکس را می توان از داده های هدایت سنجی کمپلکس تعیین کرد. این کمپلکس ها با طیف بینی IR، UV-VIS، 1H NMR، ^{13}C NMR و هدایت سنجی مورد شناسایی قرار گرفت.



شکل ۳-۳۸ واکنش تهیه کمپلکس های ML2 از لیگاند L2

۳-۱۰-۱-۱- شناسایی کمپلکس [NiL2]

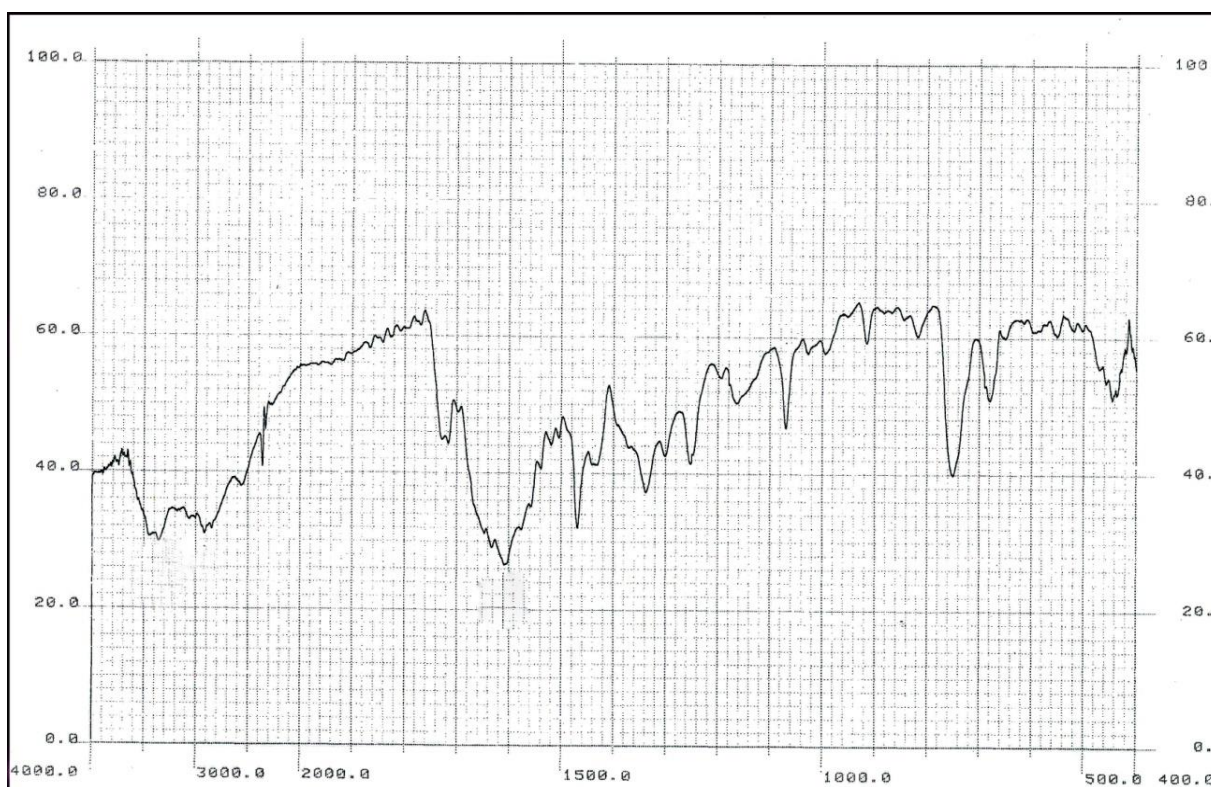
۳-۱-۱۰-۱-۱- هدایت سنجی کمپلکس [NiL2]

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول ۰/۰۰۱ M کمپلکس Ni(II) در حلال DMSO داغ برابر $5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ است. با توجه به این هدایت مولی، کمپلکس غیرالکترولیت بوده و فرمول پیشنهادی آن بصورت [NiL2] می باشد.

۳-۲-۱-۱۰-۳- طیف IR کمپلکس [NiL2]

طیف IR کمپلکس [NiL2] در شکل ۳-۳۹ نشان داده شده است. نوار پهن در گستره ۲۵۰۰ تا 3500 cm^{-1} مربوط به مولکول آب تبلور در ساختار کمپلکس است [۷۷]. نوارهای 3350 cm^{-1} و 3450 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی N-H گروه آمیدی است [۸۴ و ۸۶]. نوار جذبی در ناحیه cm^{-1} 3100 مربوط به فرکانس کششی C-H آروماتیک است [۸۷]. نوار 1720 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل آمیدی است که فرکانس آن نسبت به لیگاند مربوطه تغییری نکرده است، پس اکسیژن گروه کربونیل در کئوردیناسیون به فلز شرکت نمی کند. نوار جذبی 1575 cm^{-1} لیگاند مربوط به C-N آمیدی، در کمپلکس در ناحیه 1500 cm^{-1} ظاهر شده است که بخاطر عدم شرکت گروه کربونیل، موجب شده که نیتروژن آمیدی در کئوردیناسیون دخالت داشته باشد و در انرژی پایین تری مشاهده شود. از طرفی تغییر فرکانس مربوط به N-H آمیدی نسبت به لیگاند دلیل دیگری است که نیتروژن

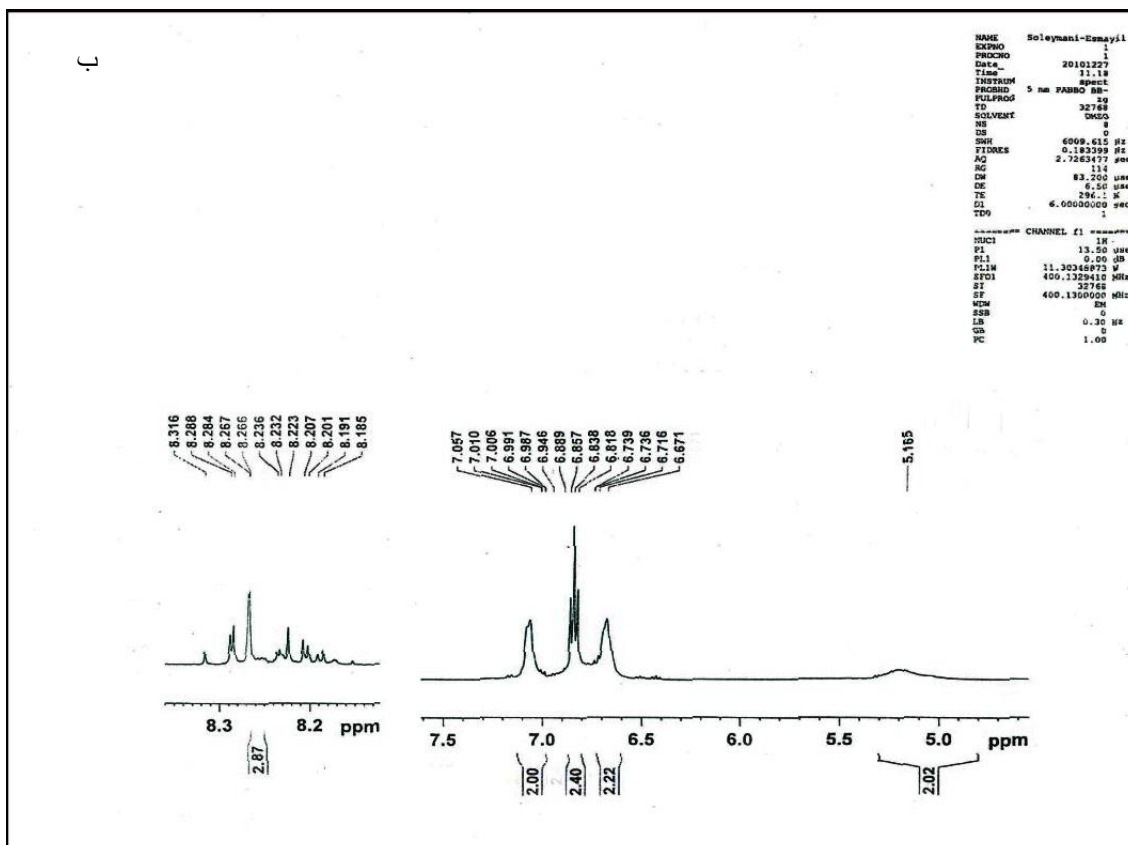
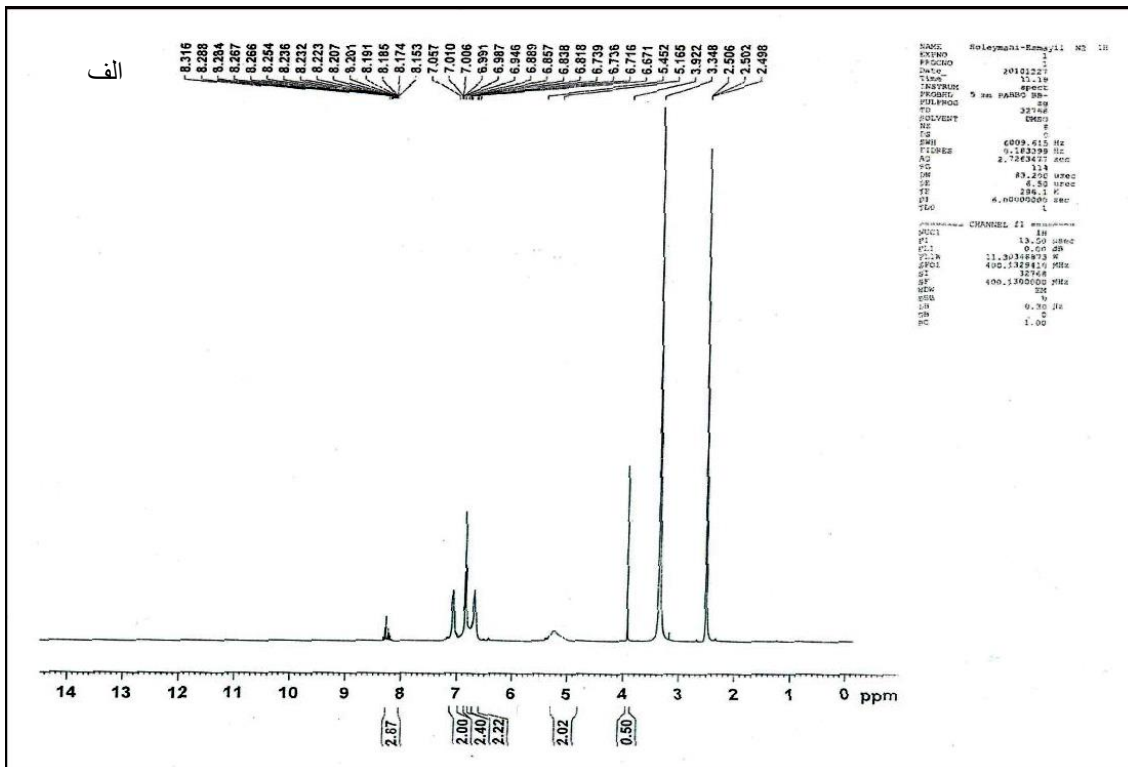
آمیدی بجای اکسیژن کربونیلی در کئوردیناسیون شرکت می کند [۸۸]. نوارهای جذبی مختص حلقه پیریدین بدون جابجایی در همان نواحی مربوط به لیگاند یعنی در ۱۶۰۰، ۱۴۷۵ و 750 cm^{-1} مشاهده شده اند و دلالت بر عدم شرکت نیتروژن حلقه پیریدین در کئوردیناسیون به یون فلزی دارد [۸۸]. نوار جذبی 1075 cm^{-1} مربوط به C-S گروه تیوفنوکسی است که نسبت به لیگاند در انرژی پایین تری ظاهر شده است [۸۸]. پس اتمهای گوگرد تیوفنوکسی در اتصال کئوردیناسیون شرکت می کنند. وجود دو نوار جذبی جدید در نواحی ۶۸۰ و 435 cm^{-1} در کمپلکس را می توان به ترتیب به فرکانس ارتعاشی Ni-N و Ni-S نسبت داد [۷۳ و ۸۷] که بار دیگر تایید می شود که اتصال از طریق نیتروژن آمیدی و گوگرد تیوفنوکسی در کئوردیناسیون می باشد. بدین ترتیب L2 بصورت یک لیگاند چهاردندانه از طریق دو اتم نیتروژن آمیدی و دو اتم گوگرد تیوفنوکسی با یون Ni^{2+} پیوند برقرار کرده و ساختار مسطح مربعی را برای کمپلکس $[\text{NiL}_2]$ به وجود می آورد.



شکل ۳-۳۹ طیف IR کمپلکس $[\text{NiL}_2]$

۳-۱۰-۱-۳- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{NiL}_2]$

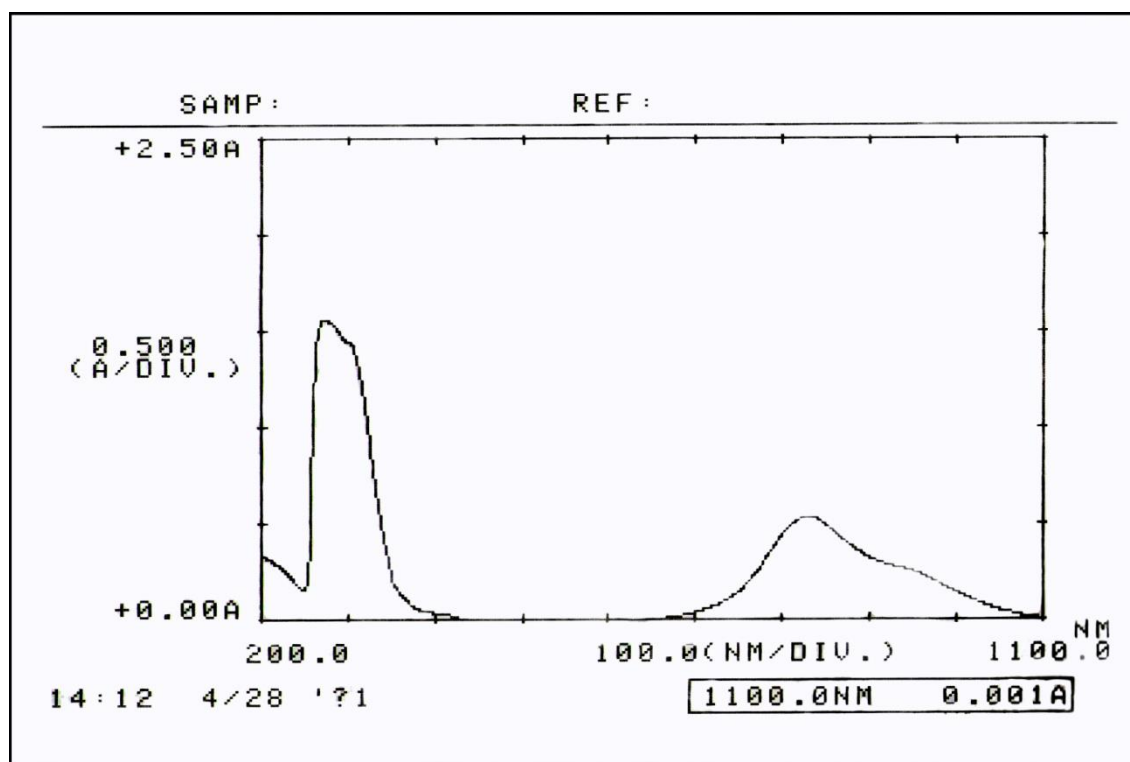
طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{NiL}_2]$ ثبت گردیده و در شکل ۳-۴۰ نشان داده شده است. ثبت طیف NMR کمپلکس نشان می‌دهد این کمپلکس نمی‌تواند پارامغناطیس باشد بلکه دیامغناطیس است و با توجه به این رفتار برای کمپلکس Ni^{2+} انتظار ساختار مسطح مربعی است. نوار چند تایی در نواحی ۸/۱۵ الی ۸/۳۲ ppm مربوط به پروتون‌های حلقه پیریدین دی کربوکسیلیک اسید است [۷۴ و ۸۸]. نوار چند تایی در نواحی ۶/۶۷ الی ۷/۰۵ ppm مربوط به پروتون‌های هم ارز حلقه های تیوفنوکسی است [۷۴ و ۸۸]. نوار پهن و کوتاه در ناحیه ۵/۱۶ ppm می‌تواند مربوط به NH گروه آمیدی باشد [۷۴ و ۸۴].



شکل ۳-۴ الف- طیف ¹H NMR کمپلکس [NiL₂] ب طیف گسترده آن در محدوده ی ۰ تا ۱۴ ppm

۳-۱۰-۱-۴- طیف UV-Vis کمپلکس [NiL2]

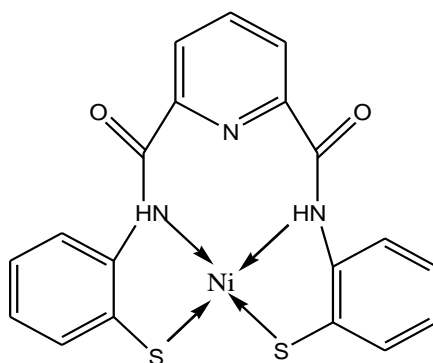
طیف UV-Vis کمپلکس [NiL2] در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰nm در حلال DMSO با غلظت ۰/۰۰۰۵ M ثبت شده که در شکل ۳-۴۱ نشان داده شده است. در طیف الکترونی کمپلکس چهار نوار جذبی در نواحی ۲۷۳، ۳۰۲، ۸۳۱ و ۹۴۵ nm به ترتیب با ضرایب جذب مولی ۳۱۱۴، ۲۸۸۶، ۱۲۵ و $63 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ مشاهده شده است. نوار جذبی ۲۷۳nm (36630 cm^{-1}) و ۳۰۲nm (33112 cm^{-1}) با ضرایب جذبی بالا مربوط به جهش‌های انتقال بار درون لیگاندی به ترتیب از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ می‌باشند. نوارهای جذبی ۸۳۱nm (12033 cm^{-1}) و ۹۴۵ nm (10582 cm^{-1}) مربوط به جهش میدان لیگاندی $d \rightarrow d$ به ترتیب از نوع ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ و ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ است که نشان دهنده ساختار مسطح مربعی برای آن است [۴۶ و ۵۴].



شکل ۳-۴۱ طیف UV-Vis کمپلکس [NiL2] در حلال DMSO غلظت ۰/۰۰۰۵M

۳-۱۰-۱-۵- نتیجه گیری

از داده های هدایت مولی و طیف بینی IR ، UV-Vis و $^1\text{HNMR}$ می توان نتیجه گرفت که کمپلکس نیکل غیر الکترولیت بوده و لیگاند L2 با دو اتم نیتروژن آمیدی و دو اتم گوگرد تیوفنوکسی با عدد کئوردیناسیون ۴ به یون Ni^{2+} متصل شده و ساختار مسطح مربعی به فرمول $[\text{NiL}_2]$ به وجود می-آورد. (شکل ۳-۴۲)



شکل ۳-۴۲ ساختار کمپلکس $[\text{NiL}_2]$

۳-۱۰-۲- شناسایی کمپلکس $[\text{MnL}_2]$

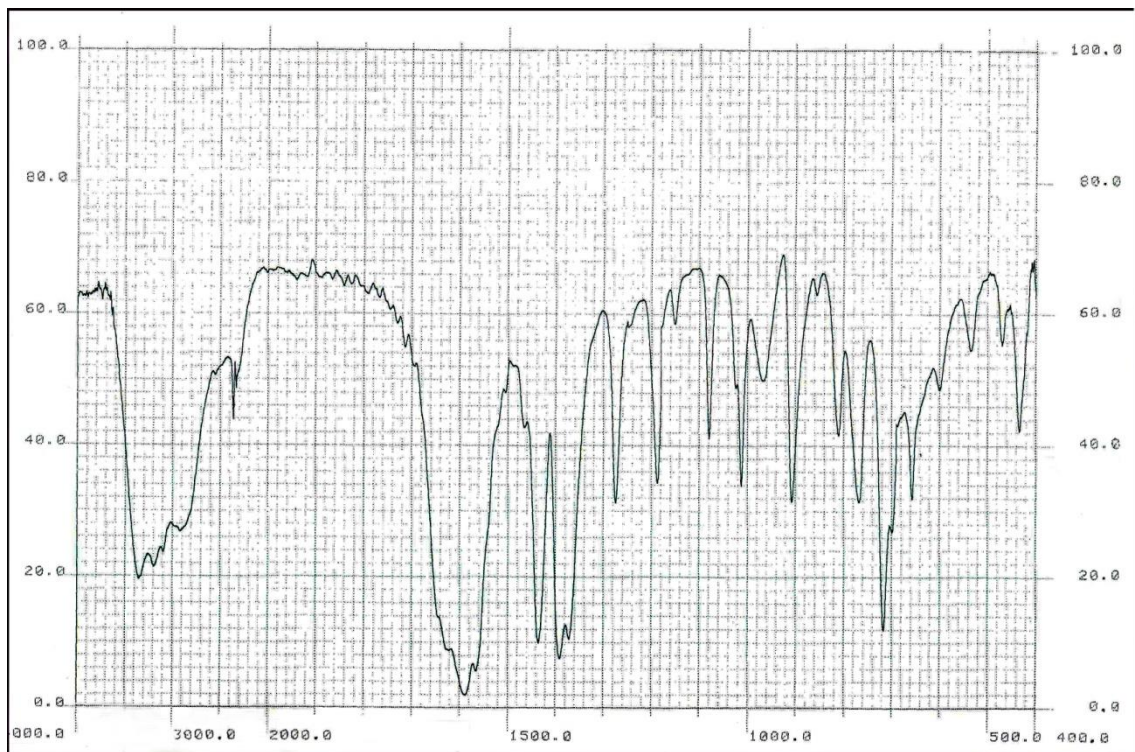
۳-۱۰-۲-۱- هدایت سنجی کمپلکس $[\text{MnL}_2]$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول 0.001 M کمپلکس $[\text{MnL}_2]$ برابر $9/42 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ است. با توجه به این هدایت مولی، این ترکیب غیرالکترولیت بوده و فرمول پیشنهادی آن بصورت $[\text{MnL}_2]$ می باشد.

۳-۱۰-۲-۲- طیف IR کمپلکس $[\text{MnL}_2]$

طیف IR کمپلکس $[\text{MnL}_2]$ در شکل ۳-۴۳ نشان داده شده است. نوار پهن در گستره ۲۵۰۰ تا 3500 cm^{-1} دلیل بر وجود مولکول آب تبلور در ساختار کمپلکس است [۷۷]. نوارهای 3200 و 3350 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی N-H گروه آمیدی است [۸۴ و ۸۶]. نوار جذبی 1620 cm^{-1}

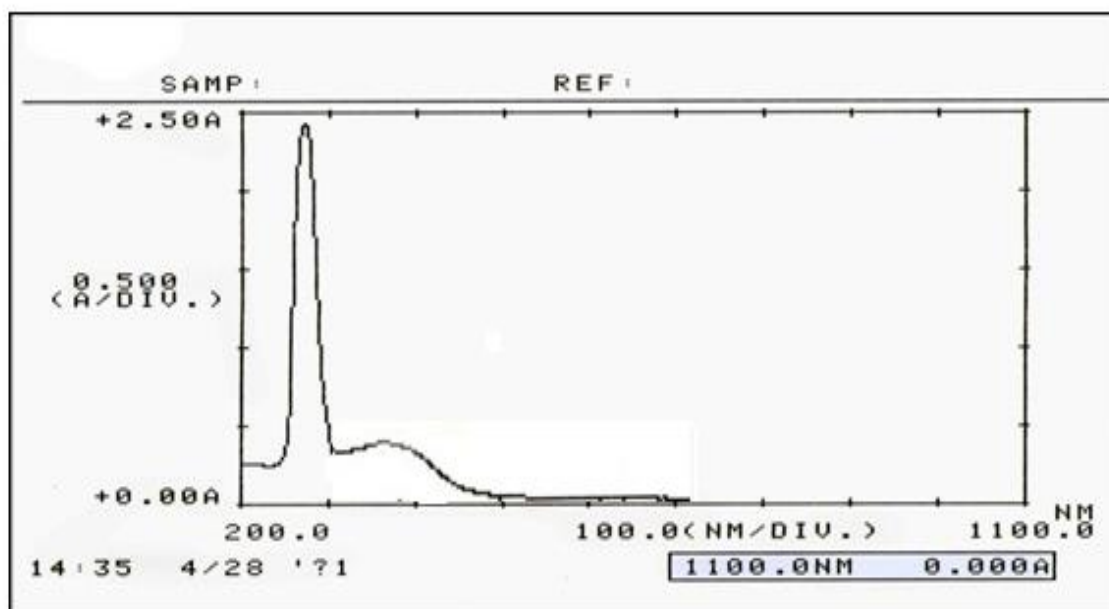
مربوط به کربونیل C=O گروه آمیدی است که به فرکانس پایین تر جابجا شده است و دلالت بر کئوردینه شدن اکسیژن کربونیل به یون Mn(II) دارد. نوار جذبی 3100 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-H آروماتیک است [۸۴]. نوارهای جذبی مشخص حلقه پیریدین در نواحی پایین تر یعنی در 720 ، 1440 و 1590 cm^{-1} مشاهده شده که دلالت بر اهدای الکترون از سوی نیتروژن پیریدینی دارد [۸۸]. نوار جذبی 1080 cm^{-1} مربوط به C-S گروه تیوفنوکسی است که نسبت به لیگاند در فرکانس پایین تر دیده شده است لذا می توان این رفتار را به کئوردینه شدن اتم های گوگرد به یون فلزی نسبت داد [۸۸]. دو نوار جدید در نواحی 535 و 430 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش اتصال جدید بین Mn-O و Mn-S در کمپلکس می باشند [۷۳ و ۸۷]. بنابراین L2 در این کمپلکس بصورت پنج دندانه از طریق دو اتم اکسیژن کربونیل، دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و نیتروژن حلقه پیریدین به یون Mn(II) متصل است.



شکل ۳- ۴۳ طیف IR کمپلکس [MnL2]

۳-۲-۱۰-۳- طیف UV-Vis کمپلکس [MnL2]

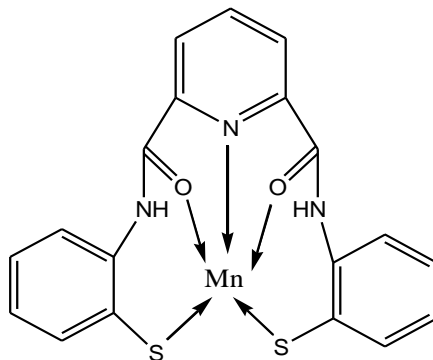
طیف UV-Vis کمپلکس منگنز (II) در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰nm در حلال DMSO داغ با غلظت ۰/۰۰۱M ثبت شد که در شکل ۳-۴۴ نشان داده شده است. نوار های جذبی مشاهده شده در طیف الکترونی کمپلکس در نواحی ۲۷۲ (36764cm^{-1}) و ۳۶۲ nm (27624cm^{-1}) با ضرایب جذب مولی $450\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ و ۲۴۲۳ در همان نواحی جذبی لیگاند مشاهده شده‌اند، لذا این نوار های جذبی مربوط به جهش‌های درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ می‌باشند [۴۶ و ۵۴ و ۸۴]. همانطور که انتظار می‌رفت در کمپلکس منگنز (II) بخاطر آرایش d^5 ، جهش مجاز اسپینی $d \rightarrow d$ مشاهده نشده است.



شکل ۳-۴۴ طیف UV-Vis کمپلکس [MnL2] در حلال DMSO با غلظت ۰/۰۰۱M

۳-۲-۱۰-۴- نتیجه گیری

از داده‌های هدایت مولی و طیف‌بینی IR و UV-Vis می‌توان نتیجه گرفت که کمپلکس منگنز با فرمول [MnL2] غیرالکترولیت بوده است. لیگاند L2 با دو اتم اکسیژن کربونیل، دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و اتم نیتروژن پیریدینی با عدد کئوردیناسیون ۵ به یون Mn^{2+} متصل شده است. (شکل ۳-۴۵).



شکل ۳-۴۵ ساختار کمپلکس [MnL₂]

۳-۱۰-۳- شناسایی کمپلکس [FeL₂]Cl

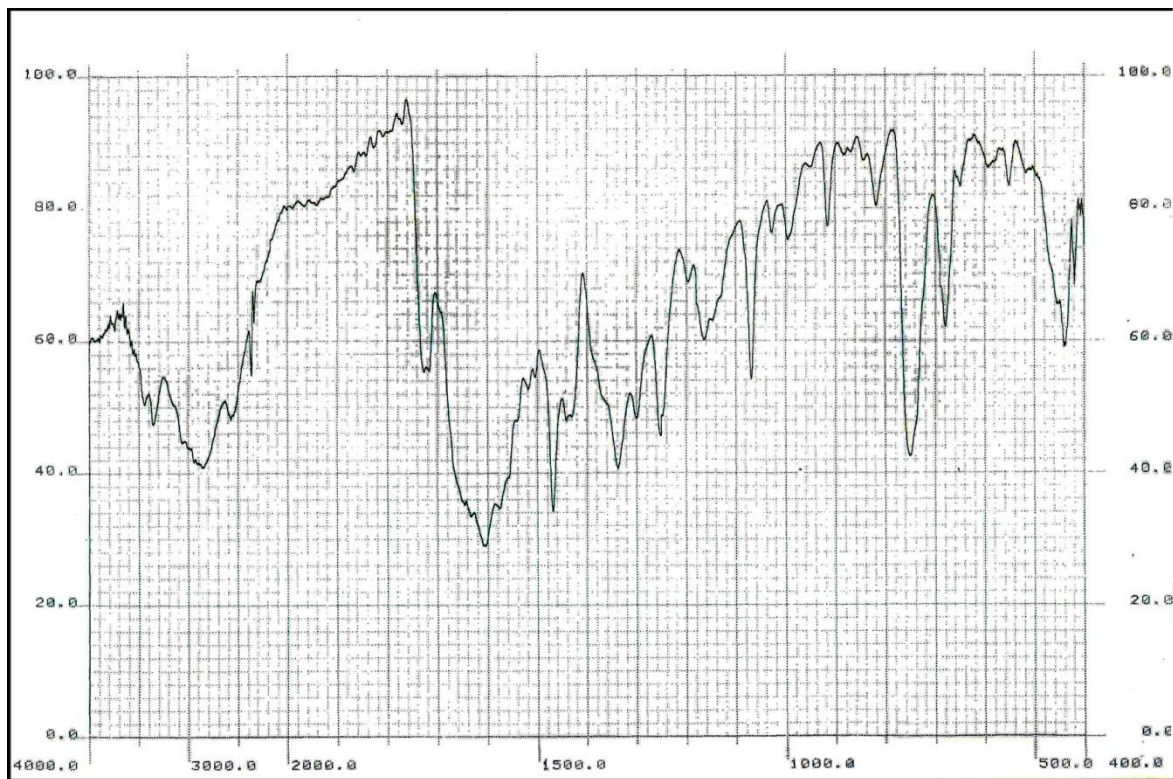
۳-۱۰-۳-۱- هدایت سنجی کمپلکس [FeL₂]Cl

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول ۰/۰۰۱ M کمپلکس Fe(III) در حلال DMSO برابر $108 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ است. هدایت مولی کمپلکس، نشان می‌دهد که ترکیب دارای دو یون بصورت $[\text{FeL}_2]^+\text{Cl}^-$ است، بدین معنی که فرمول پیشنهادی کمپلکس [FeL₂]Cl می‌باشد.

۳-۱۰-۳-۲- طیف IR کمپلکس [FeL₂]Cl

طیف IR کمپلکس [FeL₂]Cl در شکل ۳-۴۶ نشان داده شده است. نوار پهن در گستره ۲۵۰۰ تا 3450cm^{-1} مربوط به مولکول آب تبلور در ساختار کمپلکس است [۷۷]. نوارهای 3350cm^{-1} و 3450cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی N-H گروه آمیدی است [۸۴ و ۸۶]. نوار جذبی در ناحیه 3100cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-H آروماتیک است [۸۴]. نوار 1720cm^{-1} مربوط به CO گروه کربونیل آمیدی است که فرکانس آن نسبت به لیگاند مربوطه تغییری نکرده است، پس اکسیژن گروه کربونیل در کئوردیناسیون به فلز شرکت نمی‌کند. نوار جذبی 1575cm^{-1} لیگاند مربوط به C-N آمیدی، در کمپلکس در ناحیه 1475cm^{-1} ظاهر شده است که بخاطر عدم شرکت گروه کربونیل، موجب شده که نیتروژن آمیدی در کئوردیناسیون دخالت داشته باشد و در انرژی پایین‌تری مشاهده شود. از طرفی

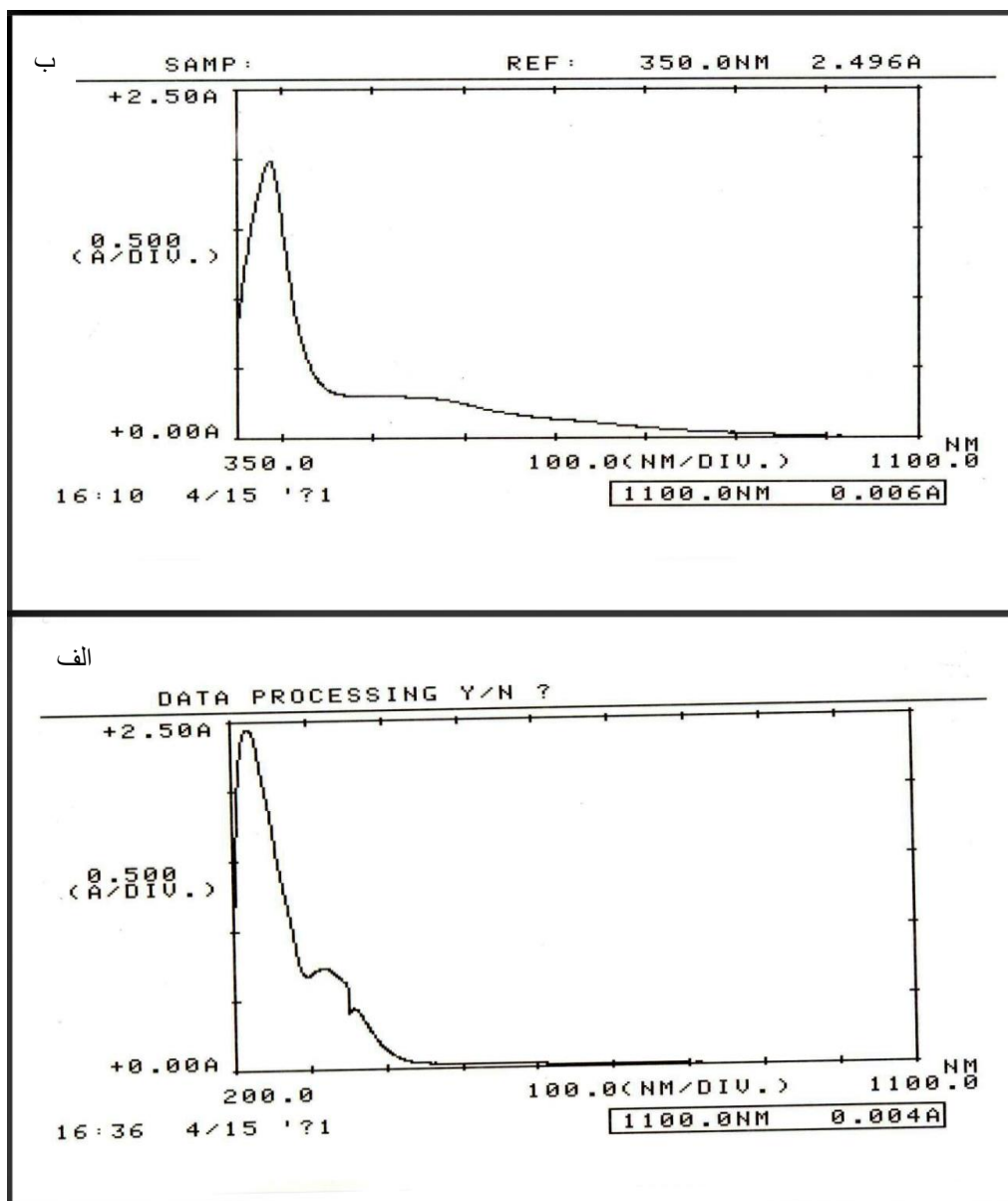
تغییر فرکانس مربوط به N-H آمیدی نسبت به لیگاند دلیل دیگری است که نیتروژن آمیدی بجای اکسیژن کربونیلی در کئوردیناسیون شرکت می‌کند [۸۸]. نوارهای جذبی مختص حلقه پیریدین بدون جابجایی در همان نواحی مربوط به لیگاند یعنی در ۱۶۱۰، ۱۴۷۵ و 750 cm^{-1} مشاهده شده اند و دلالت بر عدم شرکت نیتروژن حلقه پیریدین در کئوردیناسیون به یون فلزی دارد [۸۸]. نوار جذبی 1075 cm^{-1} مربوط به C-S گروه تیوفنوکسی است که نسبت به لیگاند در انرژی پایین‌تری ظاهر شده است [۸۸]. پس اتمهای گوگرد تیوفنوکسی در اتصال کئوردیناسیون شرکت می‌کنند. وجود دو نوار جذبی جدید در نواحی ۵۵۰ و 435 cm^{-1} در کمپلکس را می‌توان به ترتیب به فرکانس ارتعاشی Fe-S و Fe-N نسبت داد [۷۳ و ۸۷] که بار دیگر تایید می‌شود که اتصال از طریق نیتروژن آمیدی و گوگرد تیوفنوکسی در کئوردیناسیون می‌باشد. بدین ترتیب L2 بصورت لیگاند چهار کئوردینه از طریق دو اتم نیتروژن آمیدی و دو اتم گوگردی تیوفنوکسی به یون Fe^{3+} متصل می‌شوند و در پی آن کمپلکس پایدار بوجود می‌آورد.



شکل ۳-۴۶ طیف IR کمپلکس $[\text{FeL}_2]\text{Cl}$

۳-۳-۱۰-۳ طیف UV-Vis کمپلکس [FeL2]Cl

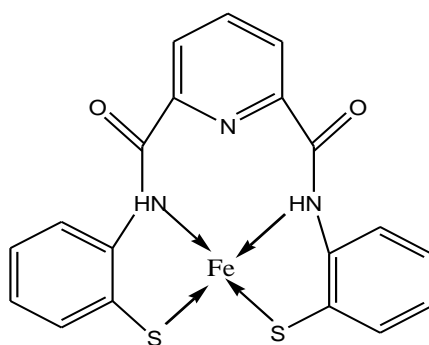
طیف UV-Vis کمپلکس [FeL2]Cl در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰nm (الف) با غلظت ۰/۰۰۰۵M (ب و ب) با غلظت ۰/۰۰۱ M درحلال متانول ثبت شده که در شکل ۳-۴۷ نشان داده شده است. در طیف الکترونی این کمپلکس چهار نوار جذبی در نواحی ۲۱۲، ۳۲۰، ۳۸۷ و ۵۵۸nm با ضرایب جذب مولی به ترتیب ۴۷۸۴۰، ۱۶۰۶۰، ۱۹۸۶ و $285 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ مشاهده شده است. نوار جذبی ۲۱۲nm (47169 cm^{-1}) و ۳۲۰ (31250 cm^{-1}) با شدت جذب بالا به ترتیب مربوط به جهش‌های درون لیگاندی از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ است. نوار جذبی ۳۸۷ (27839 cm^{-1}) مربوط به جهش انتقال بار لیگاند به فلز است [۴۶ و ۸۷]. سرانجام نوار جذبی ۵۵۸nm (17921 cm^{-1}) مربوط به جهش میدان لیگاندی $d \rightarrow d$ از نوع ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ است که به ساختار مسطح مربعی کمپلکس مربوط می‌شود. برای کمپلکسهای چهاروجهی از Fe^{3+} با آرایش d^5 جهش مجاز اسپینی امکان پذیر نیست. وجود یک نوار جذبی از نوع $d \rightarrow d$ در کمپلکس چهار کئوردینه دلالت بر تایید ساختار مسطح مربعی است.



شکل ۳-۴۷ طیف UV-Vis کمپلکس $[FeL_2]Cl$ در حلال متانول الف) غلظت $0.0005M$ ب) غلظت $0.001M$

۳-۱۰-۳-۴- نتیجه گیری

با توجه به مقادیر هدایت مولی و طیف‌بینی IR و UV-Vis این کمپلکس دو یونی با فرمول آن $[FeL_2]Cl$ بوده و در آن لیگاند L_2 با دو اتم نیتروژن آمیدی و دو اتم گوگرد تیوفنوکسی با عدد کئوردیناسیون ۴ به یون Fe^{3+} کئوردینه شده و ساختار مسطح مربعی دارد (شکل ۳-۴۸).



شکل ۳-۴۸ ساختار کمپلکس $[FeL_2]Cl$

۳-۱۰-۴- شناسایی کمپلکس $[CoL_2]Cl$

۳-۱۰-۴-۱- هدایت سنجی کمپلکس $[CoL_2]Cl$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول $0.001 M$ کمپلکس $[CoL_2]Cl$ در حلال DMSO برابر $167 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ بدست آمد. هدایت مولی کمپلکس، نشان می‌دهد که ترکیب دارای دو یون بصورت Cl^- و $[CoL_2]^+$ است، بدین معنی که فرمول پیشنهادی کمپلکس $[CoL_2]Cl$ می‌باشد.

۳-۱۰-۴-۲- داده های ICP کمپلکس $[CoL_2]Cl$

نتایج حاصل از داده های ICP در جدول ۳-۵ آورده شده است.

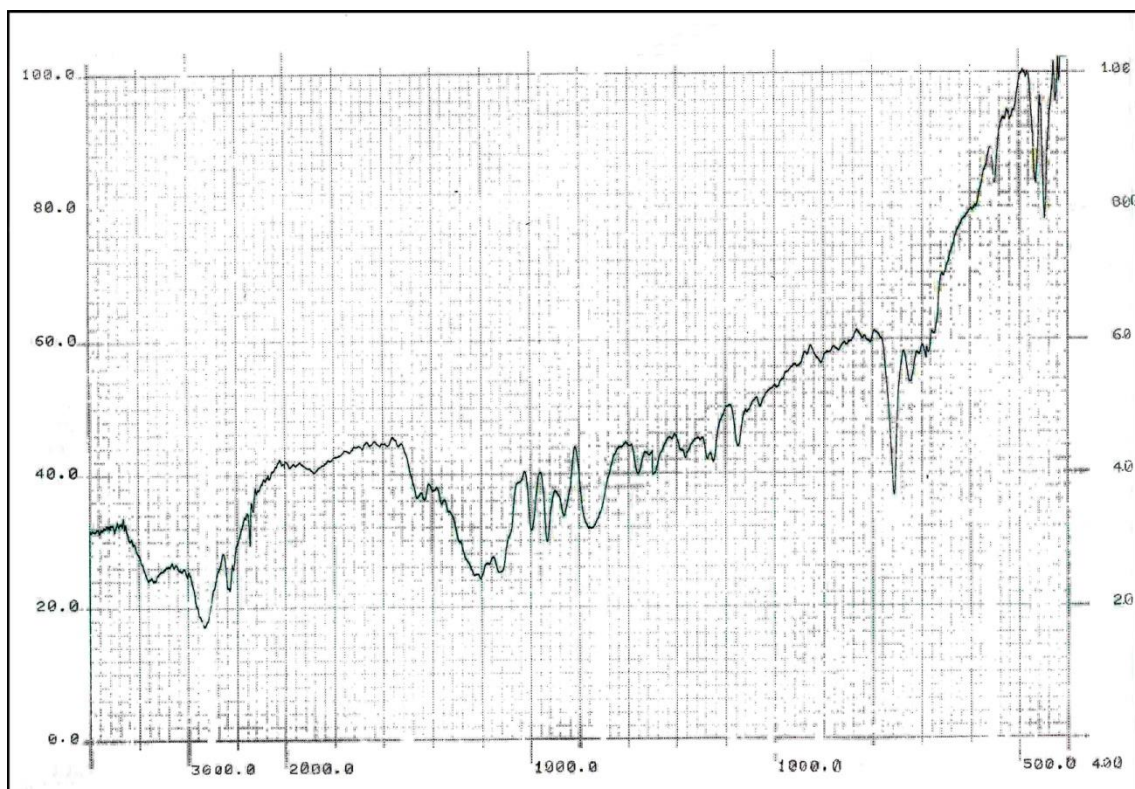
جدول ۳-۵ داده های ICP کمپلکس $[CoL_2]Cl$

درصد وزنی	Co
مقدار اندازه گیری شده	۷/۴۴
مقدار محاسبه شده	۱۱/۵۰

با توجه به جدول مشاهده می‌شود که مقادیر اندازه‌گیری شده توسط آزمایش به داده‌های محاسباتی نزدیک است بنابراین فرمول مولکولی لیگاند را می‌توان به صورت، $[CoL_2]Cl$ در نظر گرفت.

۳-۴-۱۰-۳- طیف IR کمپلکس [CoL2]Cl

طیف IR کمپلکس [CoL2]Cl در شکل ۳-۴۹ نشان داده شده است. نوار پهن در ناحیه ۲۵۰۰ الی 3500 cm^{-1} مربوط به آب تبلور در کمپلکس می‌باشد [۷۷]. دو نوار جذبی در 3350 cm^{-1} و 3400 cm^{-1} در کمپلکس مربوط به فرکانس کششی N-H گروه آمیدی است [۸۸]. نوار 1720 cm^{-1} مربوط به CO گروه کربونیل آمیدی است که فرکانس آن نسبت به لیگاند مربوطه تغییری نکرده است، پس اکسیژن گروه کربونیل در کئوردیناسیون به فلز شرکت نمی‌کند. نوار جذبی 1580 cm^{-1} لیگاند مربوط به C-N آمیدی، در کمپلکس در ناحیه 1500 cm^{-1} ظاهر شده است که بخاطر عدم شرکت گروه کربونیل، موجب شده که نیتروژن آمیدی در کئوردیناسیون دخالت داشته باشد و در انرژی پایین‌تری مشاهده شود. از طرفی تغییر فرکانس مربوط به N-H آمیدی نسبت به لیگاند دلیل دیگری است که نیتروژن آمیدی بجای اکسیژن کربونیلی در کئوردیناسیون شرکت می‌کند [۸۸]. نوارهای جذبی مختص حلقه پیریدین بدون جابجایی در همان نواحی مربوط به لیگاند یعنی در 1600 ، 1475 و 750 cm^{-1} مشاهده شده اند و دلالت بر عدم شرکت نیتروژن حلقه پیریدین در کئوردیناسیون به یون فلزی دارد [۸۸]. نوار جذبی 1080 cm^{-1} مربوط به C-S گروه تیوفنوکسی است که نسبت به لیگاند در انرژی پایین‌تری ظاهر شده است [۸۸]. پس اتمهای گوگرد تیوفنوکسی در اتصال کئوردیناسیون شرکت می‌کنند. وجود دو نوار جذبی جدید در نواحی 550 و 440 cm^{-1} در کمپلکس را می‌توان به ترتیب به فرکانس ارتعاشی Co-N و Co-S نسبت داد [۷۳ و ۸۷] که بار دیگر تایید می‌شود که اتصال از طریق نیتروژن آمیدی و گوگرد تیوفنوکسی در کئوردیناسیون می‌باشد. بدین ترتیب L2 بصورت لیگاند چهار کئوردینه از طریق دو اتم نیتروژن آمیدی و دو اتم گوگردی تیوفنوکسی به یون Co^{3+} متصل می‌شوند و در پی آن کمپلکس پایدار بوجود می‌آورد.

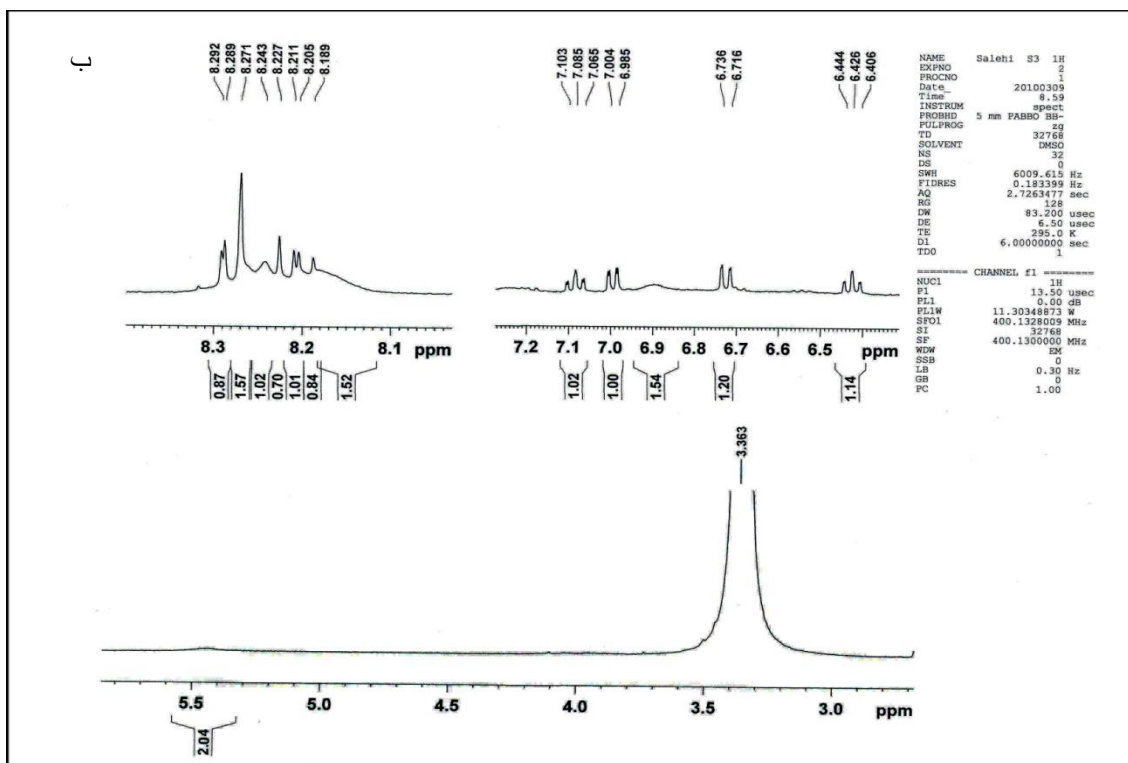
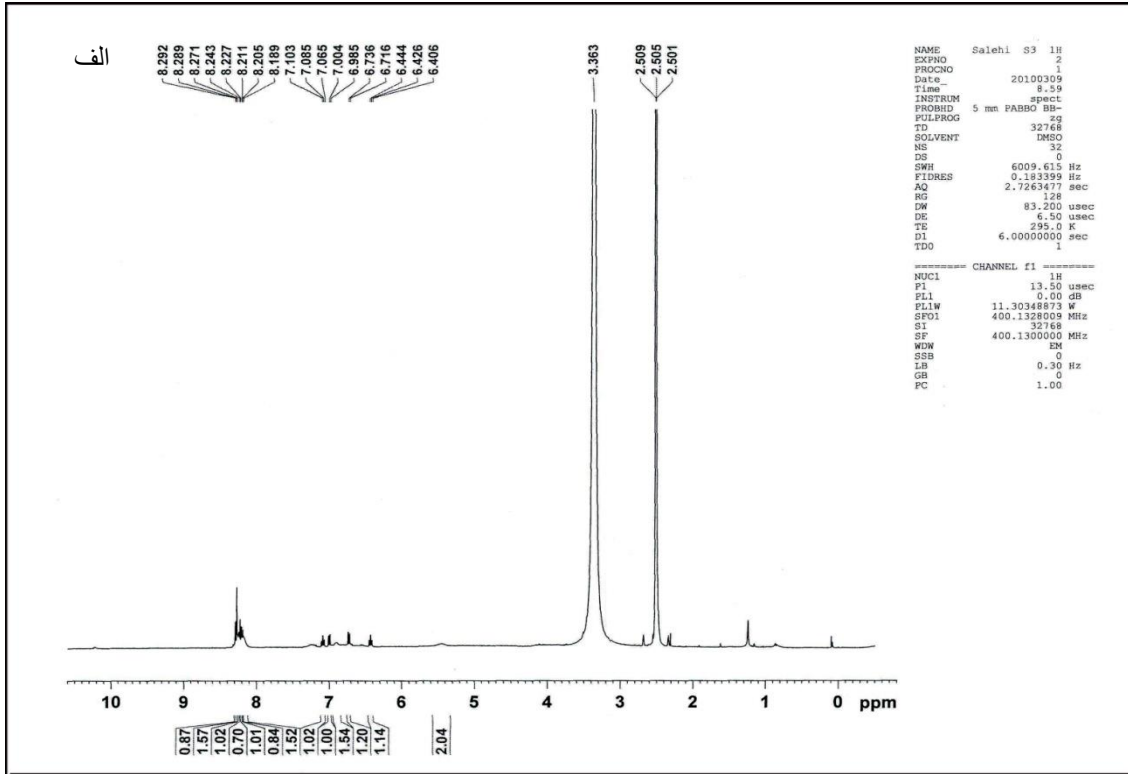


شکل ۳- ۴۹ طیف IR کمپلکس [CoL2]Cl

۳-۱۰-۴- طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس [CoL2]Cl

طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}_2]\text{Cl}_2$ ثبت گردیده و در شکل ۳-۵۰ نشان داده شده است. برای کمپلکسهای Co^{3+} با عدد کئوردیناسیون ۴ و ساختار چهاروجهی، آرایش $(t_2)^2(e)^4$ وجود دارد که یک ترکیب پارامغناطیس است، در حالی که با ساختار مسطح مربعی، آرایش $(a_1g)^2(eg)^4$ وجود دارد که رفتار دیا مغناطیس دارد. ثبت طیف NMR کمپلکس نشان می‌دهد این کمپلکس نمی‌تواند پارامغناطیس باشد بلکه دیامغناطیس است و با توجه به این رفتار برای کمپلکس Co^{3+} انتظار ساختار مسطح مربعی است. نوار چندتایی در ناحیه ۸/۱۸ تا ۸/۲۹ ppm مربوط به پروتونهای حلقه پیریدین دی‌کربوکسیلیک‌اسید است [۷۴ و ۸۸]. دو نوار سه تایی در ۶/۴۲ و ۷/۰۸ ppm مربوط به پروتونهای هم ارز He، He'، Hd، Hd' می‌باشد. همچنین دو نوار دوتایی در ۶/۷۳ و ۶/۹۸ ppm را می‌توان

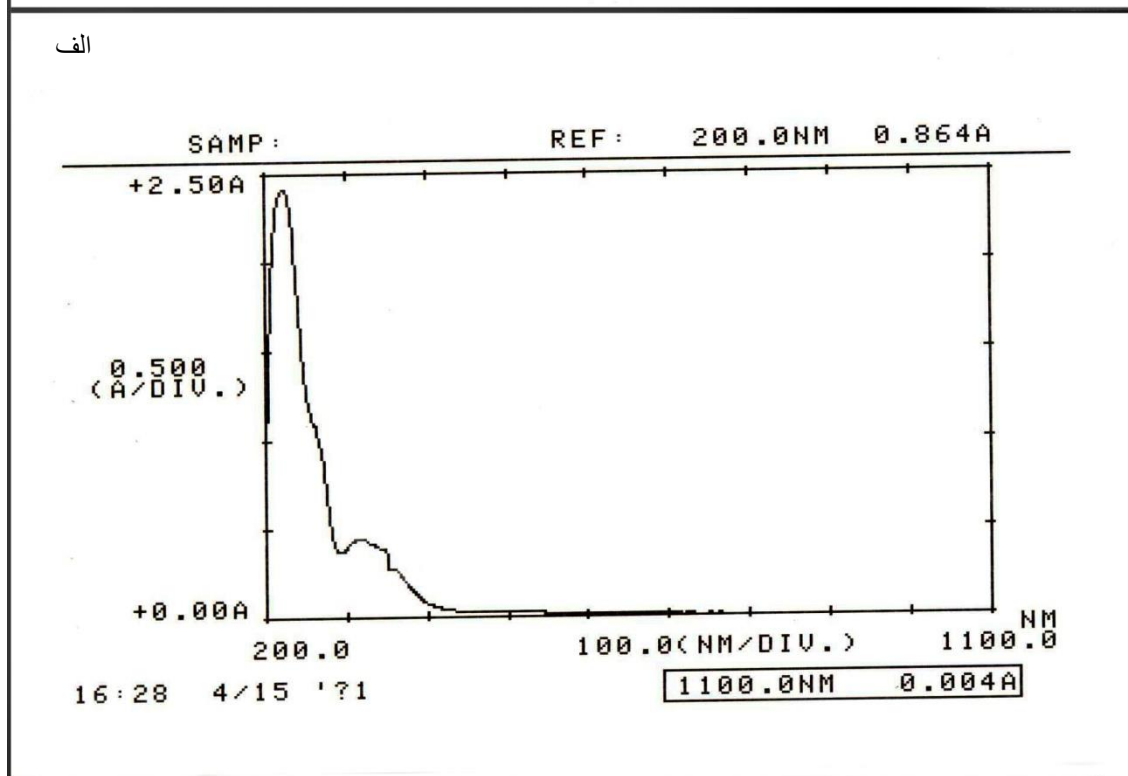
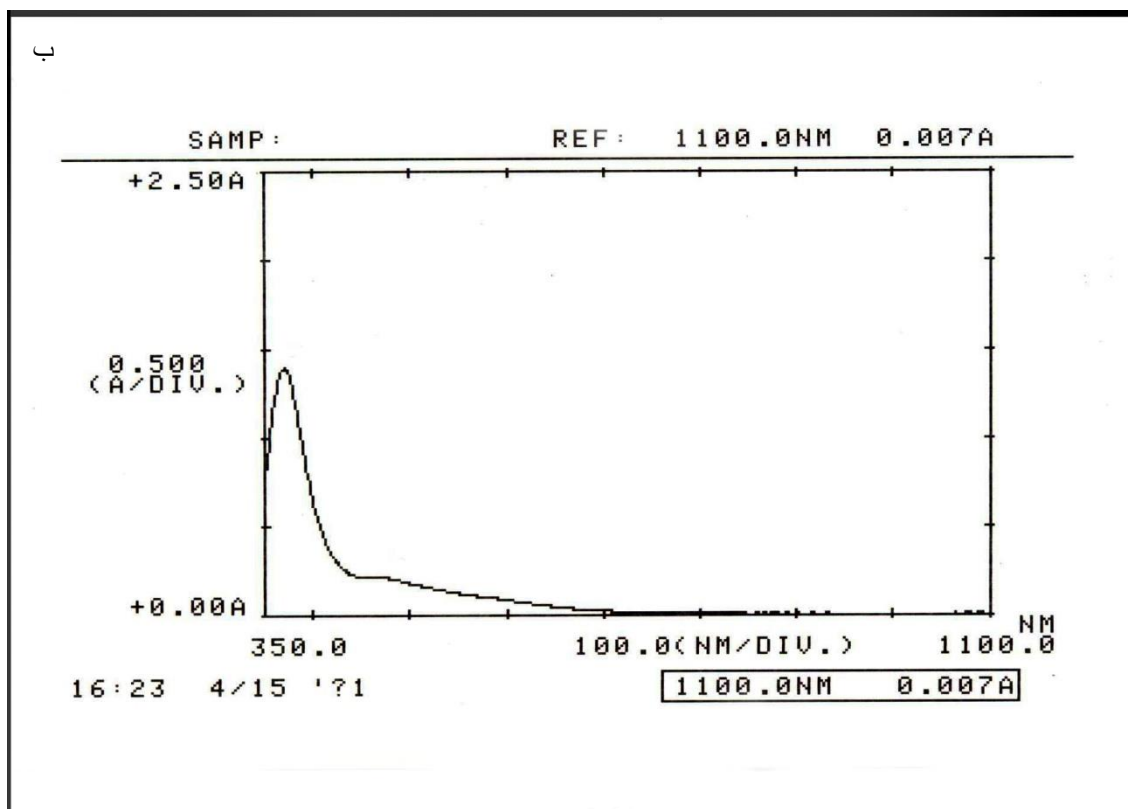
به ترتیب به پروتون‌های هم ارز H_f ، H_f' و H_c ، H_c' نسبت داد [۷۴ و ۸۸]. نوار پهن و کوتاه در ناحیه ۵/۴۵ ppm را می توان به گروه آمیدی نسبت داد [۷۴ و ۸۴].



شکل ۳-۵۰-الف- طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}_2]\text{Cl}$ ب- طیف گسترده آن در محدوده ی ۰ تا ۱۱ ppm

۳-۱۰-۴-۵- طیف UV-Vis کمپلکس [CoL2]Cl

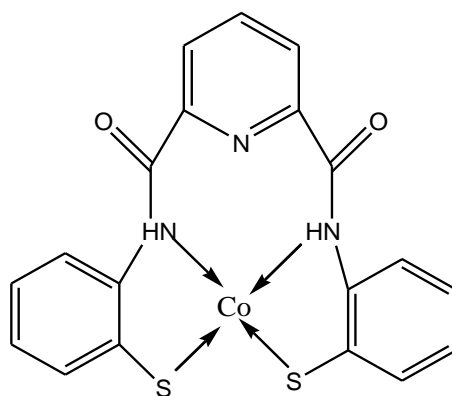
طیف UV-Vis کمپلکس [CoL2]Cl در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰ nm (الف) با غلظت ۰/۰۰۰۱M (ب و ب) با غلظت ۰/۰۰۱ M در حلال متانول ثبت شده که در ۳-۵۱ نشان داده شده است. در طیف الکترونی این کمپلکس چهار نوار جذبی در نواحی ۲۲۳، ۳۱۷، ۳۷۱ و ۴۷۳ nm با ضرایب جذب مولی به ترتیب ۲۴۱۶۰، ۴۴۵۰، ۱۳۹/۵ و $21/1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ مشاهده شده است. نوارهای جذبی ۲۲۳ nm (44843 cm^{-1}) و ۳۱۷ nm (31545 cm^{-1}) با شدت جذب بسیار بالا به ترتیب مربوط به جهش‌های درون لیگاندی از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ است. دو نوار جذبی در نواحی ۳۷۱ nm (26954 cm^{-1}) و ۴۷۳ nm (21141 cm^{-1}) مربوط به جهش میدان لیگاندی $d \rightarrow d$ بوده، به ترتیب مربوط به جهش‌های $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ و $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2g}$ و با ساختار مسطح مربعی می باشند.



شکل ۳-۵۱ طیف UV-Vis کمپلکس $[CoL_2]Cl$ در حلال متانول الف) غلظت $0.0001M$ ب) غلظت $0.001M$.

۳-۱۰-۴-۶- نتیجه گیری

با توجه به مقادیر هدایت مولی و طیف‌بینی IR ، UV-Vis و $^1\text{H-NMR}$ این کمپلکس دو یونی با فرمول $[\text{CoL}_2]\text{Cl}$ بوده و در آن لیگاند L_2 با دو اتم نیتروژن آمیدی و دو اتم گوگرد تیوفنوکسی با عدد کئوردیناسیون ۴ به یون Co^{3+} کئوردینه شده و ساختار مربعی را به وجود دارد. (شکل ۳-۵۲).



شکل ۳-۵۲ ساختار کمپلکس $[\text{CoL}_2]$

۳-۱۰-۵- شناسایی کمپلکس $[\text{CuL}_2]$

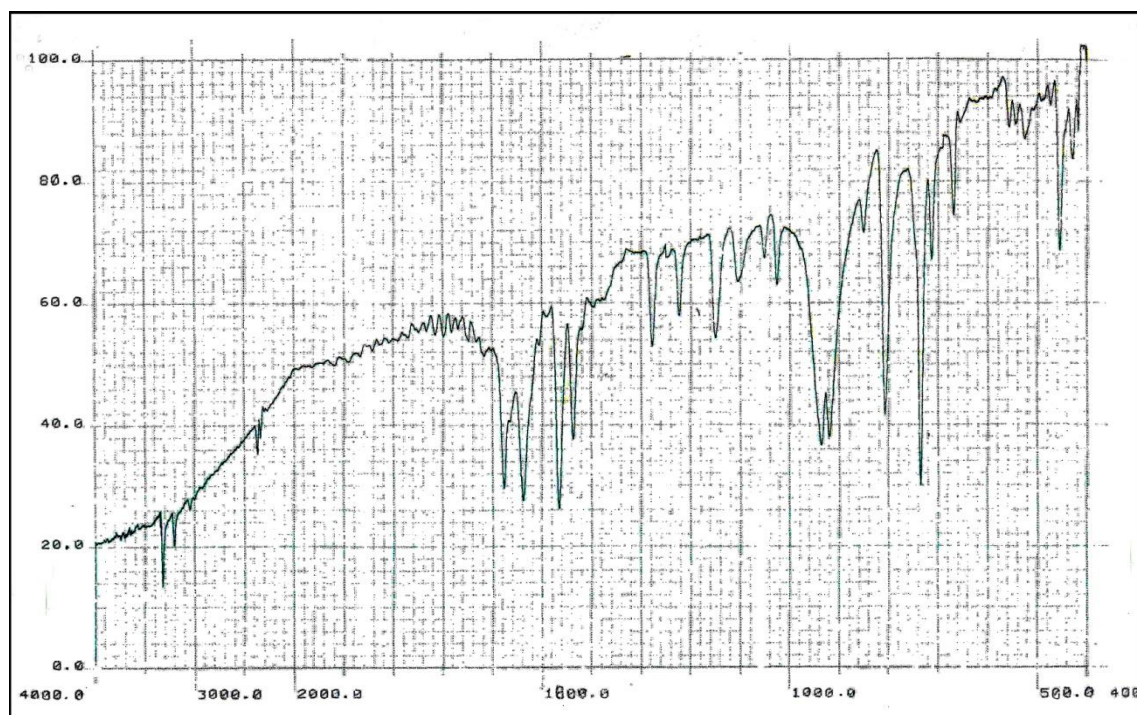
۳-۱۰-۵-۱- هدایت سنجی کمپلکس $[\text{CuL}_2]$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول 0.001 M کمپلکس $[\text{CuL}_2]$ در حلال متانول برابر $9/42 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ است. پس این ترکیب غیرالکترولیت بوده و فرمول پیشنهادی آن بصورت $[\text{CuL}_2]$ می باشد.

۳-۱۰-۵-۲- طیف IR کمپلکس $[\text{CuL}_2]$

طیف IR کمپلکس $[\text{CuL}_2]$ در شکل ۳-۵۳ نشان داده شده است. دو نوار جذبی مشاهده شده در نواحی 3200 و 3300 cm^{-1} طیف IR کمپلکس مربوط به N-H است گروه آمیدی است [۸۴ و ۸۶].

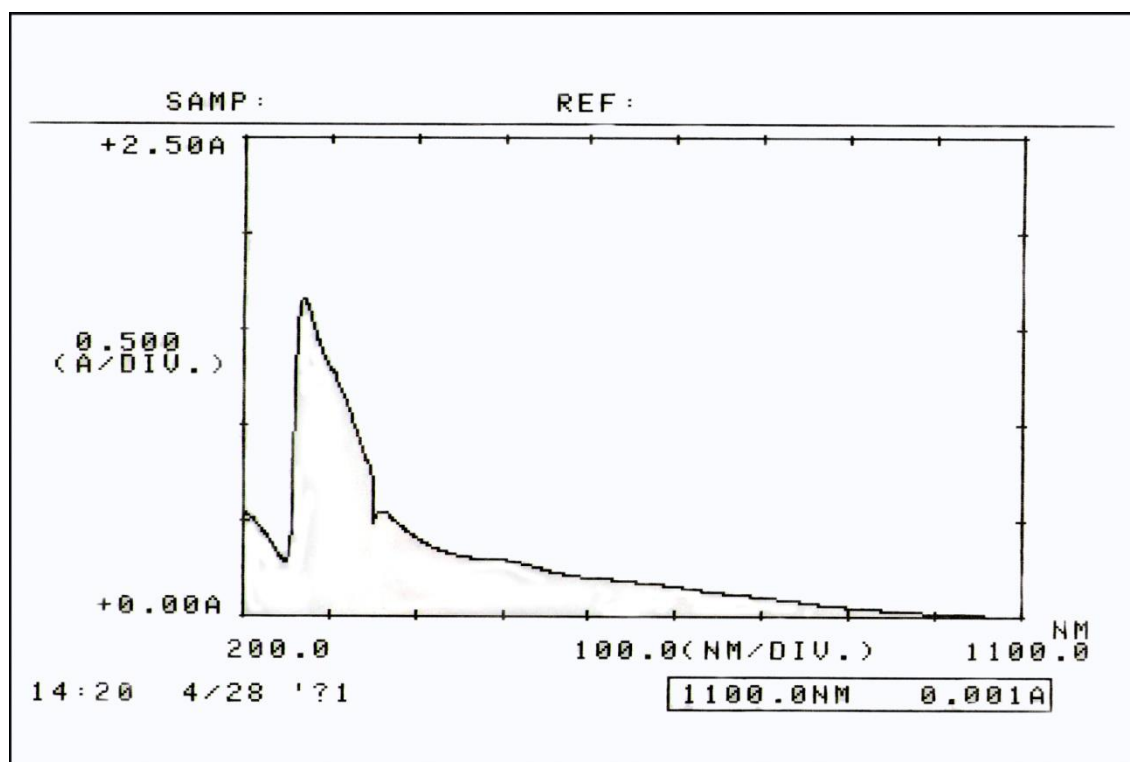
نوار پهن در ناحیه ۲۵۰۰ الی 3500 cm^{-1} که مربوط به مولکول آب است، در این کمپلکس دیده نشده است. بنابراین برخلاف کمپلکس های قبلی، آب تبلور در این کمپلکس وجود ندارد. نوار جذبی در ناحیه 3050 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-H آروماتیک است [۸۴]. نوار جذبی قوی در 1580 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی گروه کربونیل آمیدی است که به علت جابجایی زیاد در کاهش انرژی می تواند به خاطر کئوردینه شدن اکسیژن گروه کربونیل به یون Cu^{2+} باشد [۸۸]. نوارهای جذبی مشخص حلقه پیریدین در نواحی پایین تر یعنی در ۷۴۰، ۱۴۴۰ و 1580 cm^{-1} مشاهده شده که دلالت بر اهدای الکترون از سوی نیتروژن پیریدینی دارد [۸۸]. نوار جذبی 1100 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-S گروه تیوفنوکی است که در انرژی پایین تر نسبت به لیگاند مشاهده شده و دلالت بر دخالت اتم های گوگرد در اتصال داتیو با یون فلزی است [۸۵ و ۸۸]. نوارهای جذبی متوسط و ضعیف در ناحیه 670 cm^{-1} و 460 cm^{-1} به ارتعاشات Cu-O و Cu-S در کمپلکس تعلق دارد [۷۳ و ۸۷]. بنابراین L2 در این کمپلکس بصورت پنج دندانه از طریق دو اتم اکسیژن کربونیل، دو اتم گوگرد تیوفنوکی و نیتروژن حلقه پیریدین به یون Cu^{2+} متصل است [۸۴].



شکل ۳-۵۳ طیف IR کمپلکس [CuL2]

۳-۵-۱۰-۳- طیف UV-VIS کمپلکس [CuL2]

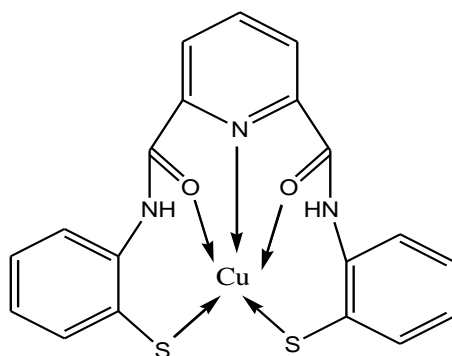
طیف UV-Vis کمپلکس [CuL2] در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰nm در حلال DMSO با غلظت ۰/۰۰۰۱M ثبت شد که در شکل ۳-۵۴ نشان داده شده است. در طیف الکترونی این کمپلکس سه نوار جذبی در نواحی ۲۷۰، ۳۸۲ و ۵۰۰ nm با ضریب جذب به ترتیب ۲۰۸۳، ۵۸۵۰ و $۳۳۰\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ مشاهده شده است. دو نوار جذبی در نواحی ۲۷۰nm (۳۷۰۳۷cm^{-1}) و ۳۸۲ nm (۲۶۱۸۷cm^{-1}) با شدت جذب بالا مربوط به جهش‌های درون لیگاندی به ترتیب از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ است. نوار سوم در ناحیه ۵۰۰nm (۲۰۰۰cm^{-1}) با ضریب جذب پایین تر مربوط به جهش میدان لیگاندی $d \rightarrow d$ از نوع ${}^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$ برای ساختار هرمی مربعی است.



شکل ۳-۵۴ طیف UV-Vis کمپلکس [CuL2] در DMSO با غلظت ۰/۰۰۰۱M

۳-۱۰-۴- نتایج گیری

از داده‌های هدایت مولی و طیف‌بینی IR و UV-Vis می‌توان نتیجه گرفت که کمپلکس مس غیرالکترولیت با فرمول $[CuL_2]$ است. لیگاند L2 با دو اتم اکسیژن کربونیل، دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و اتم نیتروژن پیریدینی با عدد کئوردیناسیون ۵ به یون Cu^{2+} متصل شده و ساختار هرمی مربعی به وجود می‌آورد (شکل ۳-۵۵).



شکل ۳-۵۵ ساختار کمپلکس $[CuL_2]$

۳-۱۰-۶- شناسایی کمپلکس $[ZnL_2]$

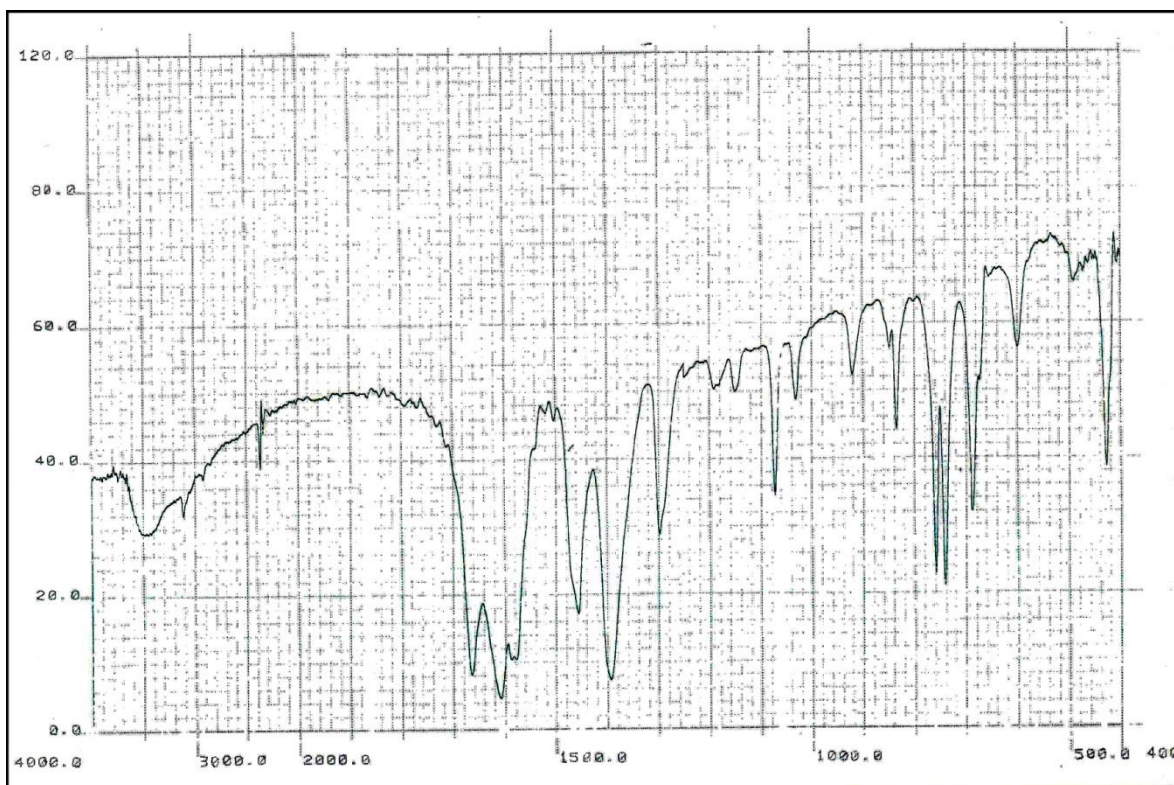
۳-۱۰-۶-۱- هدایت سنجی کمپلکس $[ZnL_2]$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول $0.001 M$ کمپلکس $[ZnL_2]$ در حلال متانول برابر $3/69 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$ است. پس این ترکیب غیرالکترولیت بوده و فرمول پیشنهادی آن بصورت $[ZnL_2]$ می‌باشد.

۳-۱۰-۶-۲- بررسی طیف IR کمپلکس $[ZnL_2]$

طیف IR کمپلکس $[ZnL_2]$ در شکل ۳-۵۶ نشان داده شده است. نوار پهن در گستره $3000 cm^{-1}$ تا $3600 cm^{-1}$ مربوط به حضور آب تبلور در کمپلکس نوارهای گروه N-H آمیدی را پوشانده است [۸۴ و ۸۶]. نوار جذبی در ناحیه $3100 cm^{-1}$ مربوط به فرکانس کششی C-H آروماتیک است [۸۴].

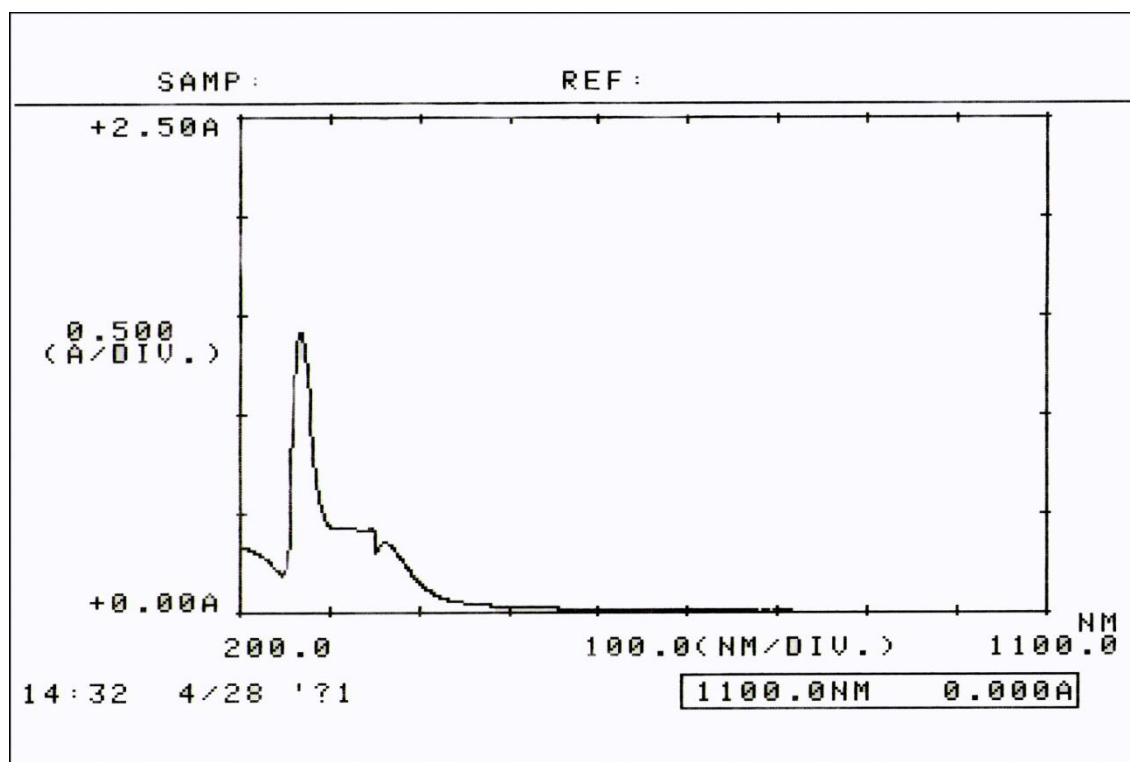
نوار جذبی در ناحیه 1665 cm^{-1} مربوط به کربونیل گروه آمیدی است که بدلیل کاهش در فرکانس ارتعاشی می‌توان به شرکت گروه کربونیل در کئوردیناسیون به یون فلزی نسبت داد [۸۲]. نوارهای جذبی مشخص حلقه پیریدین، در نواحی پایین‌تر یعنی در 1580 ، 1460 و 740 cm^{-1} مشاهده شده که دلالت بر اتصال اتم نیتروژن حلقه پیریدین به یون فلزی است [۸۸]. نوار جذبی 1080 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-S گروه تیوفنوکسی است که انرژی آن نسبت به لیگاند پایین‌تر آمده است. این کاهش فرکانس را می‌توان به شرکت اتم گوگرد تیوفنوکسی در تشکیل پیوند کئوردیناسیون نسبت داد [۸۵ و ۸۸]. نوارهای جذبی جدید در نواحی 600 cm^{-1} و 425 cm^{-1} را می‌توان بترتیب به فرکانس ارتعاشی Zn-O و Zn-S در کمپلکس نسبت داد [۷۳ و ۸۷]. به این ترتیب L2 بصورت لیگاند پنج دندانه از طریق دو اتم اکسیژن گروه کربونیل، دو اتم گوگرد گروه تیوفنوکسی و نیتروژن حلقه پیریدین با یون Zn^{2+} کمپلکس پایدار تشکیل می‌دهد (شکل ۳-۵۷) [۸۸].



شکل ۳-۵۶ طیف IR کمپلکس [ZnL2]

۳-۶-۱۰-۳- طیف UV-Vis کمپلکس [ZnL2]

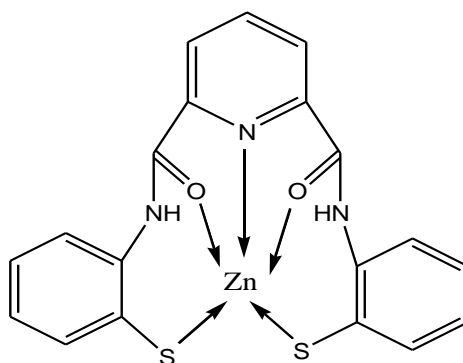
طیف UV-Vis کمپلکس روی در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰nm در حلال DMSO داغ با غلظت ۰/۰۰۱M ثبت شد که در شکل ۳-۵۷ نشان داده شده است. نوار های جذبی مشاهده شده در طیف الکترونی کمپلکس در نواحی ۲۶۷ (37453cm^{-1}) و ۳۸۰ nm (26136cm^{-1}) با ضرایب جذب به ترتیب ۱۴۱۴ و $353\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ در همان نواحی جذبی لیگاند مشاهده شده اند، لذا این نوار های جذبی مربوط به جهش های درون لیگاندی به ترتیب از نوع جهش $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ می باشند [۴۶ و ۵۴ و ۸۴]. همانطور که انتظار می رفت در کمپلکس روی بخاطر آرایش d^{10} ، جهش $d \rightarrow d$ مشاهده نشده است. بدلیل اینکه کمپلکس در DMSO داغ کم محلول بود زمان کافی برای گرفتن طیف NMR وجود نداشت.



شکل ۳-۵۷ طیف UV-Vis کمپلکس [ZnL2] در DMSO با غلظت ۰/۰۰۱M

۳-۱۰-۶-۴- نتیجه گیری

از داده‌های هدایت مولی، طیف‌بینی IR و UV-Vis می‌توان نتیجه گرفت که کمپلکس روی غیرالکترولیت با فرمول $[ZnL_2]$ است. لیگاند L2 با دو اتم اکسیژن کربونیل، دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و اتم نیتروژن پیریدینی با عدد کئوردیناسیون ۵ به یون Zn^{2+} متصل شده و ساختار هرمی مربعی را به وجود می‌آورد (شکل ۳-۵۸).



شکل ۳-۵۸ ساختار کمپلکس $[ZnL_2]$

۳-۱۱- نتیجه گیری نهایی

نتایج حاصل از سنتز لیگاند L1 و L2 و کمپلکس‌های آنها را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

- ۱- کمپلکس‌های لیگاند L1 به روش دو مرحله‌ای و کمپلکس‌های لیگاند L2 به روش همزمان (templet) سنتز می‌شوند. با وجود اینکه راندمان لیگاند L1 و L2 یکسان است ولی کمپلکس‌های لیگاند L1 راندمان بالاتری نسبت به کمپلکس‌های لیگاند L2 دارند. پس روش دومرحله‌ای مناسبتر از روش همزمان است.
- ۲- کمپلکس‌های آهن، کبالت و نیکل هر دو لیگاند دارای راندمان بالاتری نسبت به کمپلکس‌های دیگر هستند و در آزمایش بهتر شرکت می‌کنند.
- ۳- در این کمپلکس‌ها یون فلز مرکزی از طریق اتم‌های نیتروژن آمیدی، نیتروژن پیریدینی، اتم‌های اکسیژن کربونیل و اتم‌های گوگرد تیوفنولی به لیگاندها متصل می‌شوند.

۴- ساختار کمپلکس‌های لیگاند L1 با Ni^{2+} و Cu^{2+} چهار کئوردینه، با Zn^{2+} و Mn^{2+} پنج کئوردینه و با Fe^{3+} و Co^{3+} شش کئوردینه می‌باشند.

۵- ساختار کمپلکس‌های لیگاند L2 با Ni^{2+} ، Fe^{3+} و Co^{3+} چهار کئوردینه و با Mn^{2+} ، Cu^{2+} و Zn^{2+} پنج کئوردینه می‌باشند.

سرانجام خلاصه نتایج حاصل از لیگاند L1 و کمپلکس‌های آن در جدول ۳-۶، لیگاند L2 و کمپلکس‌های حاصل از آن در جدول ۳-۷ و نیز نوارهای جذبی IR لیگاند L1 و کمپلکس‌های مربوط به آن در جدول ۳-۸ و لیگاند L2 با کمپلکس‌های مربوط به آن در جدول ۳-۹ گرد آوری شده است.

۳-۶- خلاصه نتایج لیگاند L1 و کمپلکس‌های آن

ترکیب	هدایت مولی	عدد کئوردیناسیون	تعداد یون	اتم‌های کئوردینه شونده	فرمول مولکولی	فرمول ساختاری	نوارهای UV-Vis	نوع جهش
L ₁	-	-	-	-	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ S ₂	-	222nm(ε=9744) 322nm(ε=1524)	π→π* n→π*
NiL ₁	214	4	3	2S _{thiol} & 2 O _{amid}	NiC ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ S ₂	[NiL ₁]Cl ₂	229nm(ε=2485) 345nm(ε=707) 380nm(ε=178)	π→π* n→π* ¹ A _{1g} → ¹ A _{2g}
MnL ₁	205	5	3	2 S _{thiol} & 2 O _{amid} & N _{py}	MnC ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ S ₂	[MnL ₁]Cl ₂	217nm(ε=8750) 330nm(ε=2000)	π→π* n→π*
FeL ₁	160	6	2	2S _{thiol} & 2 N _{amid} & 2Cl	FeC ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ S ₂	[FeL ₁]Cl ₂	221nm(ε=27000) 302nm(ε=10750) 500nm(ε=810)	π→π* n→π* M → L
CoL ₁	153	6	2	2 S _{thiol} & 2O _{amid} & 2Cl	CoC ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ S ₂	[Co(L ₁)Cl ₂]Cl	218nm(ε=44080) 306nm(ε=15020) 485nm(ε=280)	π→π* n→π* ¹ A _{1g} → ¹ T _{1g}
CuL ₁	24.6	6	nonunic	2 S _{thiol} & 2 N _{amid} & 2Cl	CuC ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ S ₂	[CuL ₁]Cl ₂	215nm(ε=20170) 302nm(ε=8130) 376nm(ε=167) 415nm(ε=157)	π→π* n→π* ² B _{1g} → ² B _{2g} ² B _{1g} → ² E _g
ZnL ₁	210	5	3	2 S _{thiol} & 2 O _{amid} & N _{py}	ZnC ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ S ₂	[ZnL ₁]Cl ₂	248nm(ε=2216) 311nm(ε=1591)	π→π* n→π*

۳-۷- خلاصه نتایج لیگاند L2 و کمپلکس‌های آن

ترکیب	هدایت مولی	عدد کئوردیناسیون	تعداد یون	اتم‌های کئوردینه شونده	فرمول مولکولی	فرمول ساختاری	نوارهای UV-Vis	نوع جهش
L ₂	-	-	-	-	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ S ₂ O ₂	-	214nm(ε=76280) 270nm(ε=18120)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
NiL ₂	5	4	nonunic	2S _{thiol} & 2 N _{amid}	NiC ₁₉ H ₁₅ N ₃ S ₂ O ₂	[NiL ₂] مسطح مربع	273nm(ε=3114) 302nm(ε=2886) 831nm(ε=1250) 945nm(ε=630)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$
MnL ₂	9.42	5	nonunic	2 S _{thiol} & 2 O _{amid} & N _{py}	MnC ₁₉ H ₁₅ N ₃ S ₂ O ₂	[MnL ₂]	272nm(ε=2423) 362nm(ε=174)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
FeL ₂	108	4	2	2S _{thiol} & 2 N _{amid}	FeC ₁₉ H ₁₅ N ₃ S ₂ O ₂	[FeL ₂]Cl مسطح مربع	212nm(ε=47840) 320nm(ε=16060) 361nm(ε=8120) 558nm(ε=285)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ L → M $^2A_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}$
CoL ₂	167	4	2	2 S _{thiol} & 2 N _{amid}	CoC ₁₉ H ₁₅ N ₃ S ₂ O ₂	[CoL ₂]Cl	223nm(ε=24160) 317nm(ε=4450) 371nm(ε=139.5) 473nm(ε=21.1)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2g}$ $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$
CuL ₂	9.42	5	nonunic	2 S _{thiol} & 2 O _{amid} & N _{py}	CuC ₁₉ H ₁₅ N ₃ S ₂ O ₂	[CuL ₂]	270nm(ε=16560) 382nm(ε=5850) 490nm(ε=330)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ $^2B_1 \rightarrow ^2A_1$
ZnL ₂	3.69	5	nonunic	2 S _{thiol} & 2 O _{amid} & N _{py}	ZnC ₁₉ H ₁₅ N ₃ S ₂ O ₂	[ZnL ₂]	267nm(ε=1414) 362nm(ε=353)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$

۳-۸- خلاصه داده های طیف IR لیگاند L1 و کمپلکس های آن

ترکیب	ν_{NH}	ν_{OH} (آب)	ν_{CH} (آروماتیک)	ν_{CH} (آلیفاتیک)	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-Namid}}$	$\nu_{\text{B-py}}$	$\nu_{\text{out of plan bind py}}$	$\nu_{\text{C-S}}$	M-N	M-O	M-S
L1	3300 3400	2500- 3500b	3050	2800	1700- 1715	1620	1580	1470	745	1150	-	-	
[MnL1]Cl2	3200 3350	2500- 3500b		1370 bending	1620	1590		1440	720	1080	440	540	
[FeL1Cl]Cl	3350 3450	2500- 3500b		2800stret	1720	1600	1500	1470	750	1070	450	550	
[CoL1Cl]Cl	3335 3420	2500- 3500b			1610	1610		1475	750	1075	450	550	
[NiL1]Cl2	3300 3400	2500- 3500b			1620	1620		1470	750	1080	420	680	
[CuL1]Cl2	3330 3420		3050		1700- 1715	1600	1540	1475	745	1070	440	620	
[ZnL1]Cl2		3000 3600			1660	1600	1390	1450	740	1075	420	680	

۳-۹- خلاصه داده های طیف IR لیگاند L2 و کمپلکس های آن

ترکیب	ν_{NH}	ν_{OH} (آب)	ν_{CH} (آروماتیک)	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C-Namid}$	ν_{B-py}	$\nu_{out\ of\ plan\ bind\ py}$	ν_{C-S}	M-N	M-O	M-S
L2	3370 3450	2500-3500b		1700	1600		1475	750	1160	-	-	
[MnL2]	3200 3350	2500-3500b	3100	1620	1590		1440	720	1080	430	535	
[FeL2]Cl	3350 3450	2500-3500b	3100	1720	1610	1475	1475	750	1075	435	550	
[CoL2]Cl	3350 3400	2500-3500b		1720	1600	1500	1475	750	1075	450	550	
[NiL2]	3350 3450	2500-3500b	3100	1720	1600	1500	1475	750	1075	435	680	
[CuL2]	3200 3300			1580	1580	14	1440	740	1100	460	670	
[ZnL2]		3000-3600		1665	1580		1460	740	1080	425	600	

منابع

منابع

- [۱] آقابزرگ ح ، شیمی معدنی ۲ ، جلد اول، چاپ چهارم، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تربیت معلم، تهران، ۱۳۸۳، صفحه ۱۹ و ۱۲.
- [۲] سلیمانی ا ، شیمی ترکیبات کوئوردیناسیون ، انتشارات پژوهشی نوآوران شریف، تهران، ۱۳۸۷، صفحه ۹.
- [۳] عابدینی م ، محمدی بقایی د ، شیمی آلی فلزی ، چاپ اول ، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف ، تهران، ۱۳۷۳، صفحه ۱۸.
- [4] H. Okawa, H. Furutachi, D. Fenton, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *51*, 174.
- [5] P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *245*, 1717.
- [6]- C. Conestable, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Oxford University Press Inc. New York, **1999**, P 21.
- [7] P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1817.
- [8] R. F. Evans, W. Kynaston, *J. Chem. Soc.* **1961**, *42*, 1005.
- [9] L. D. Taylor, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4064.
- [10] A. Hazel, J. McGinlay, H. Toftlund, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *323*, 113.
- [11] T. A. Sliemandagger, W. L. Nicholson, *Appl. Environ. Microb.* **2001**, *67*, 1274.
- [12] L. Prescott, *Microbiology*, Wm. C. Brown Publishers, Canada, **1993**, P 3.
- [13] M. Madigan, J. Martinko, J. Parker, *Brock Biology of Microorganisms*, 10th Ed. Pearson Education, USA, **2003**, P 9.
- [14] M. Szafran, B. Brezinski, *Rocz. Chem.* **1969**, *43*, 653.
- [15] B. Raecke, B. Blaser, W. Stein, H. Shkp, H. Schuett, *Chem. Abstr.* **1962**, *56*, 2425.
- [16] S. Khan, S. A. A. Nami, K. S. Siddiqia, E. Husain, I. Naseem, *Spectrochim. Acta A* **2009**, *72*, 421.
- [17] P. Laid, A. Gourdon, J. P. Launay, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5129.
- [18] G. Jones, V. I. Vullev, *J. Phys. Chem. A.* **2002**, *106*, 8213.
- [19] D. M. L. Goodgame, T. E. Muller, D. J. Williams, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2557.

- [20] M. Haapala, E. Kolehmainen, J. Tamminen, R. Kauppinen, J. Linnanto, E. Virtanen, R. Suontamo, P. C. Vaiiotalo, *Mater. Sci. Engin.* **2001**, *18*, 21.
- [21] C. G. Sanny, J. A. Price, *Bioconju. Chem.* **1999**, *10*, 141.
- [22] J. H. K. Yip, Suwarno, J. J. Vittal, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3537.
- [23] T. Jakusch, W. Jin, L. Yang, T. Kiss, D. C. Crans, *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *95*, 1.
- [24] S. K. Banerji, T. P. Regmi, *Wastel Management* **1998**, *18*, 331.
- [25] M. L. Lugo, V. R. Lubes, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1217.
- [26] M. M. Khalil, A. E. Attia, *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 1108.
- [27] G. Muller, B. Schmidt, J. Jiricek, G. Hofgartner, J. P. Riehl, J. C. G. Bunzli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, *175*, 2655.
- [28] P. Chevallier, J. C. Soutif, J. C. Brosse, M. Girote, *React. funct. Polym.* **1999**, *42*, 129.
- [29] C. Janiak, S. Deblon, H. P. Wu, M. J. Kolm, P. Klufers, H. Piotowski, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *50*, 1507.
- [30] C. B. cabarrecq, A. Fernandes, J. Jaud, J. P. Costes, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *332*, 54.
- [31] M. Ranjbar, H. Aghabozorg, A. Moghimi, *Acta Cryst. E.* **2002**, *58*, 304.
- [32] M. A. Sorkis, H. A. Tagim, *J. Pharm. Sci.* **1977**, *66*, 1515.
- [33] M. G. B. Drew, R. W. Mhatews, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1405.
- [34] D. L. Hoof, D. G. Tisley, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, *2*, 200.
- [35] K. wieghardt, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 57.
- [36] X. Zhou, N. M. Kostie, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4402.
- [37] A. L. Balch, J. S. Miller, *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum, New York, **1982**, Chapter 1.
- [38] L. C. Nathan, D. C. Zapien, A. M. Mooring, C. A. Doyle, J. A. Brown, *Polyhedron* **1989**, *8*, 745.
- [39] S. Ghosh, T. K. Banerjee, P. K. Ray, *J. Ind. Chem. Soc.* **1978**, *55*, 610.
- [40] S. K. Sengupta, S. K. Sahni, R. N. Kapoor, *Polyhedron* **1983**, *2*, 317.

- [41] D. M. L. Goodgame, T. E. Mueller, D. J. Williams, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1513.
- [42] S. Graham, A. N. Reddy, K. A. Byriel, C. H. L. Kennard, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2425.
- [43] P. Lainc, A. Gourdon, J. P. Launay, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5138.
- [44] P. Laid, A. Gourdon, J. P. Launay, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5150.
- [45] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 146.
- [46] P. Lainc, A. Gourdon, J. P. Launay, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5156.
- [47] (a) M. J. Zaworotko, *Nature* **1997**, *386*, 220, (b) T. E. Mallouk, *Nature* **1997**, *387*, 350, (c) H. Li, M. Eddaoudi, M. O. Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [48] Y. P. Cai, C. Y. Su, G. B. Li, Z. W. Mao, C. Zhang, A. W. Xu, B. S. Kang, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1298.
- [49] T. Jakuscha, W. Jinb, L. Yangb, T. Kissa, Debbie, C. Cransb, *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *95*, 1.
- [50] (a) A. G. Sykes, *Plat. Met. Ver.* **1988**, *32*, 170, (b) P. J. Sadler, *Chem. Ber.* **1982**, *18*, 182.
- [51] L. C. M. Costa, G. M. Lima, J. R. S. Maia, C. A. L. Filgueirasc, A. C. Doriguetto, J. Ellenad, *Spectrochim. Acta A* **2005**, *61*, 1971.
- [52] C. Yenikaya, M. Poyraz, M. Sari, F. Demirci, H. Ilkimen, O. Büyükgüngr, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3526.
- [53] G. Tian, L. Rao, S. J. Teat, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10158.
- [54] M. M. Najafpour, V. Mckee, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 1032.
- [55] M. Cai, J. Chen, M. Taha, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 199.
- [56] A. Moghimi, M. Ranjbar, H. Aghabozorg, F. Jalali, M. Shamsipur, G. P. A. Yap, H. Rahbarnoohi, *J. Mol. Struc.* **2002**, *605*, 133.
- [57] [۵۷] ساعی. ع، پایان نامه کارشناسی ارشد، تهیه، شناسایی و تعیین ساختارهای کمپلکس های
 "[pyda.H]₂[Sb(pydc)₂.H₂O].4H₂O,CHCl₃ و [In(pydc)(pydc.H)(H₂O)].5H₂O
 و جفت یون [pyda.H][pydc.H]"، دانشکده شیمی، دانشگاه تربیت معلم تهران، ۱۳۸۲، صفحه ۲۴ و ۲۵.
- [58] M. Ranjbar, A. Moghimi, H. Aghabozorg, *Anal. Sci.* **2003**, *19*, 803.
- [59] M. Ranjbar, H. Aghabozorg, M. Moghimi, *Z. Kristallogr.* **2003**, *1*, 218.
- [60] M. Newman, *J. Chem. Soc.* **1966**, *31*, 3980.

- [61] H. Weyl, *Methoden does Organischem Chemistry*, 4th Ed., Thieme Medical Publishers Inc. Germany, **1958**, P 23.
- [62] T. A. Mohamed, U. A. Soliman, A. I. Hanafy, A. M. Hassa, *J. Mol. Struc.* **2008**, 865, 14.
- [63] U. R. Pratap, J. R. Mali, D.V. Jawale, R. A. Mane, *Tetr. Lett.* **2009**, 50, 1352.
- [64] H. Q. Do, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12404.
- [65] P. G. Reddy, B.Varghese, S. Baskaran, *Org. Lett.* **2003**, 5, 583.
- [66] H. Matsushita, S. H. Lee, M. Joung, B. Clapham, K. D. Janada, *Tetr. Lett.* **2004**, 45, 313.
- [67] F. Guillier, D. Orain, M. Bradley, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2091.
- [68] O. Prakash, A. Kumar, A. Sadana, R. Prakash, S. P. Singh, R. M. Claramunt, D. Sanz, I. Alkorta, J. Elguero, *Tetrahedron* **2005**, 61, 6642.
- [69] G. Coispeau, J. Elguero, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 2717.
- [70] I. T. Bazyl, S. P. Kizil, Y. V. Burgart, V. I. Saloutin, *J. Flour. Chem.* **2000**, 103, 3.
- [71] D. Bonamonte, M. Carino, L. Mundo, *Europ. J. Derm.* **2002**, 12, 592.
- [72] A. Ancin, S. Ide, S. G. Ostas, M. Tuzun, *J. Mol. Struc.* **2002**, 606, 45.
- [73] A. A. Soliman, G. G. Mohamed, *Thermochim. Acta* **2004**, 421, 151.
- [74] H. Z. Go'k, H. Kantekin, Y. Go'k, G. Herman, *Dyes Pigm.* **2007**, 75, 606.
- [75] (a) J. Vargas, J. Costamagna, R. Latorre, A. Alvarado, G. Mena, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 119, 67, (b) M. D. Hobday, T. D. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, 9, 311, (c) S. Yamada, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 192, 537, (d) R. D. Jones, D.A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 139, (e) A. Christensen, H. S. Jensen, V. Mckee, C. J. Mckenzie, M. Munch, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6080.
- [76] (a) D. H. Busch, N. W. Alcock, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 585, (b) J. Losada, I. D. Peso, L. Beyer, J. Hartung, V. Fernandez, M. Mo'bius, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 398, 89, (c) N. J. Henson, P. J. Hay, A. Redondo, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1618, (d) C. Bianchini, R.W. Zoeliner, *Adv. Inorg. Chem.* **1997**, 44, 263.
- [77] I. Yilmaz, H. Temel, H. Alp, *Polyhedron* **2008**, 27, 125.
- [78] R. V. Singh, P. Chaudhary, S. Chauhan, M. Swami, *Spectrochim. Acta A* **2009**, 72, 260.

[79] P. Datta, D. Sardar, A. P. Mukhopadhyay, E. L. Torres, C. J. Pastor, C. Sinha, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 488.

[80] M. M. Tamizh, K. Mereiter, K. Kirchner, B. R. Bhat, R. Karvembu, *Polyhedron* **2009**, 28, 2157.

[81] M. M. Tamizh, B. Varghese, A. Endo, R. Karvembu, *Spectrochim. Acta A* **2010**, 77, 411.

[۸۲] زمانپور. آ، پایان نامه کارشناسی ارشد، سنتز، شناسایی و تعیین ساختار کمپلکسهای
[ML], (b-Bu)₄N[CO(L)X₂]
با لیگاند جدید:

X=CN,N₃, (bqbH₂)=N,N'-bis[2-Quinoline Carboxamide]-1,2-benzene

M=Co(II),Ni(II),Cu(II) ، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۱، صفحه ۳۶ و ۴۰.

[83] S. M. Redmore, C. E. F. Rickard, S. J. Webb, L. J. Wright, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4743.

[۸۴] پاپویا. د، لمپمن. گ، کریز. ج، نگرشی بر طیف سنجی، ترجمه. برهمن. م، چاپ سوم، انتشارات علم و فن، تهران، ۱۳۷۰، صفحه ۳۶، ۳۷، ۱۴۳، ۲۷۰ و ۳۰۹.

S. Arunachalam, N. Padma Priya, C. Jayabalakrishnan, V. Chinnusamy, [۸۵]
Spectrochim. Acta A 2009, 74, 591

M. Kandaz, I. Yilmaz, S. Keskin, A. Koca, *Polyhedron* 2002, 21, 825 [۸۶]

G. G. Mohamed, E. A. Nadia, E. Gamel, *Spectrochim. Acta A* 2005, 61, 1089 [۸۷]

K. B. Gudasi, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy, M. S. Patil, S. A. Patil, *Trans. Met. Chem.* 2005, 30, 569 [۸۸]

Preparation and characterization complexes derived from dipicolinic acid

Abstract

In this study S,S'-bis(2-Amino thiophenoxy)-2,6-pyridine dicarboxylate ethane ligand (L1) was prepared in methanol from the intraction of dipicolinic acid with 2-Aminothiophenol in the presense of 1,2-dibromoethan, then complexes of Mn(II), Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) with L1 in methanol have been synthesized.

Also the N,N'-bis(2-thiophenol)-2,6-pyridine dicarboxamide (L2) was prepared in methanol from the raction of dipicolinic acid with 2-Aminothiophenol, then complexes of Mn(II), Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) with L1 in methanol have been synthesized and characterization of these ligands and complexes have been carry out by elemental analysis, conductivity measurements, IR, ¹HNMR, ¹³CNMR, UV-VIS and Mass spectroscopy.

These ligands as tetra and penta dentate with their atoms (N, O, S) coordinate to the transition metal ions and form stable and varying stracture.

Key words: Dipicolinic acid, 2-Aminothiophenol, 1,2-dibromoethan, Spectroscopy , Metal ions, Tetra and penta dentate



Shahrood University of technology

Faculty of chemistry

**Preparation and characterization of Shicff base
complexes of dipicolinic acid**

H. Salehi

Supervisor:

Dr. E. Soleimani

Advisor:

Dr. S. A. N. Taheri

June 2011