

سنة الفجر



دانشکده: شیمی
گروه: شیمی معدنی

تهیه ، شناسایی و ویژگی های لیگاند ها و کمپلکس های باز شیف مشتق شده از ۲-آمینو تیوفنل

دانشجو: سید هادی نوری

استاد راهنما:
دکتر اسماعیل سلیمانی

استاد مشاور:
دکتر سید علی نقی طاهری

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۰

حمد و سپاس مخصوص اوست که بفضش و کرمش بی دریغ است، در عین قدرت می گذرد و در عین رحمت به سفت ترین آزمونها تو را مورد خطاب قرار می دهد تا بدانی هر چه هستی و هر چه می شوی به دست اوست، زیرا ما نمی دانیم و او می داند.

تقدیم به راهداران مسیر زندگی :

به فاطر رنج و سختی هایی که به جان می فرند، تلاش و زحمت هایی که بی منت می کشند، صبر و تملی که در قبال بی تجربه بودنم از خود نشان می دهند تا بتوانم در این مسیر احساس آرامش بیشتری داشته باشم.

تشکر و قدردانی

با نام خدا آغاز می‌کنم قدردانیم را از تمام کسانی که در این دوره تحصیلی به هر نحوی در راستای پیشبرد این پایان‌نامه مرا یاری رساندند و آرزوی بهترین‌ها را از خداوند متعال برایشان مسألت دارم.

از خانواده عزیزم که در مدت این دو سال مرا حمایت کردند، بی‌نهایت سپاسگزارم. وظیفه خود می‌دانم از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی که مانند پدری مهربان با راهنمایی‌های بی‌دریغ و به‌هنگام، مرا در مسیر درست کار قرار دادند و با صبری مثال‌زدنی تا انتهای این پروژه مرا مورد حمایت قرار دادند تقدیر و تشکر بنمایم. 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 پایان‌نامه را مطالعه کرده و نکات ارزشمندی را متذکر شدند، تشکر فراوان دارم. ایشان در طول این دو سال همواره با محبت‌ها و راهنمایی‌های ارزنده مرا مورد لطف خود قرار می‌دادند.

تشکر ویژه‌ای دارم از جناب آقای دکتر باخرد، از اساتید محترم گروه شیمی آلی، که بدون داشتن هیچ‌گونه مسئولیتی در قبالم، مانند یک استاد راهنما، از تجربیات و علمشان در زمینه پروژه پایان‌نامه‌ام استفاده کردم و با توجه به محدودیت‌هایی که وجود داشت بدون هیچ‌گونه انتظاری از امکاناتی که در اختیارشان بود بهره‌مند شدم.

از همکاری صمیمانه و بی‌شائبه کارشناسان محترم آزمایشگاه، جناب آقای مهندس وحید کلی، سرکار خانم برنجی، جناب آقای مهندس مومنی و مرحوم قربانیان، جهت پشتیبانی مواد و وسایل مورد نیاز و راهنمایی‌هایشان قدردانی می‌نمایم.

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

از تمامی دوستان و همکلاسی‌های خوبم به خصوص آقایان رحمانیان، صالحی و نوروزی و خانم‌ها دوستی، مومنی، گل محمد پور و عارفیان که در کنارشان ماندگارترین لحظاتم را سپری کردم بسیار سپاسگزارم.

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

تعهد نامه

اینجانب سید هادی نوری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه، شناسایی و ویژگی های لیگاند ها و کمپلکس های باز شیف مشتق شده از ۲-آمینو تیو فنل تحت راهنمایی دکتر اسماعیل سلیمانی متعهد می شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد

چکیده

در این پروژه پنج لیگاند مشتق شده از واکنش ۲-آمینو تیو فنل با بنزآلدهیدهای استخلافی در حلال اتانول تهیه شد، سپس کمپلکس های Cu(I) هر لیگاند در حلال استونیتریل تهیه شد. شناسایی این لیگاند ها و کمپلکس ها به کمک آنالیز عنصری، هدایت سنجی، طیف سنجی IR، $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، جرمی و ICP انجام گرفت. این لیگاند ها چهار دندان هستند و از طریق اتمهای N و S به یون فلزی کئوردینه شده و کمپلکس های پایداری را ایجاد می کنند.

کلمات کلیدی: بنزآلدهید، ۲-آمینو تیو فنل، ۱و۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان، ۲- نیترو بنزآلدهید، ، طیف سنجی، یون فلزی مس (I)، لیگاند چهار دندانه

مقاله مستخرج از پایان نامه

Synthesis and characterization of Schiff base complexes derived from 1,2 - bis(2-aminothiophenoxy) ethane and salicylaldehyde

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول : مقدمه و تئوری

۲	۱- بازهای شیف.....
۴	۱-۱- اهمیت بازهای شیف.....
۵	۱-۱-۱- اهمیت بازهای شیف.....
۶	۲- کاربرد های بازهای شیف و کمپلکسهای آنها.....
۶	۱-۲-۱- کاربرد پزشکی.....
۸	۲-۲-۱- کاربرد های کاتالیتیکی.....
۸	۳-۲-۱- کاربرد سنتزی.....
۹	۴-۲-۱- کاربرد در شیمی تجزیه.....
۹	۳-۱- بازهای مشتق شده از آمین های آروماتیک.....
۱۰	۴-۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان.....
۱۳	۱-۴-۱- تهیه صنعتی ۲،۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان.....
۱۵	۲-۴-۱- روش های تهیه آزمایشگاهی ۲،۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان.....
۱۹	۳-۴-۱- تهیه کمپلکس ها.....
۲۱	۴-۴-۱- تهیه رزین.....
۲۲	۵-۴-۱- باز های شیف.....
۳۳	۵-۱- معرفی لیگاند های L^1 و L^2 و L^3 و L^4 و L^5

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- آنالیز عنصری (CHN).....
۳۶	۳-۴-۲- طیف سنجی ^{13}C NMR , 1H NMR.....
۳۷	۴-۴-۲- دستگاه هدایت سنج.....
۳۷	۱-۴-۴-۲- اندازه گیری هدایت یونی.....
۳۷	۵-۴-۲- دستگاه طیف سنج جرمی.....

۳۸.....	ICP دستگاه ۶-۴-۲
۳۸.....	آماده سازی نمونه جهت ICP ۱-۶-۴-۲
۳۸.....	تهیه لیگاند ها و کمپلکس ها..... ۵-۲
۳۸.....	تهیه ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان..... ۱-۵-۲
۳۹.....	تهیه لیگاند N', N - بیس (۲- نیترو بنزیلیدین) - ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L ¹)..... ۶-۲
۴۰.....	تهیه ۱-۶-۲ کمپلکس [Cu ₂ (L ¹)I ₂].....
۴۰.....	تهیه لیگاند N', N - بیس (۲و۴- دی کلرو بنزیلیدین) - ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L ¹)..... ۷-۲
۴۱.....	تهیه ۱-۷-۲ کمپلکس [Cu ₂ (L ²)I ₂].....
۴۲.....	تهیه لیگاند N', N - بیس (۲و۶- دی کلرو بنزیلیدین) - ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L ¹)..... ۸-۲
۴۳.....	تهیه ۱-۸-۲ کمپلکس [Cu ₂ (L ³)I ₂].....
۴۳.....	تهیه لیگاند N', N - بیس (۲- کلرو بنزیلیدین) - ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L ¹)..... ۹- ۲
۴۴.....	تهیه ۱-۹-۲ کمپلکس [Cu ₂ (L ⁴)I ₂].....
۴۵.....	تهیه لیگاند N', N - بیس (۲- متوکسی بنزیلیدین) - ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L ¹)..... ۱۰-۲
۴۶.....	تهیه ۱-۱۰-۲ کمپلکس [Cu ₂ (L ⁵)I ₂].....

فصل سوم : بحث و نتایج

۴۹.....	۱-۳- بررسی و شناسایی لیگاند N, N - بیس (۲- نیترو بنزیلیدین) - ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L ¹).....
۵۰.....	۳-۱-۱- واکنش تهیه لیگاند L ¹
	۳-۱-۲- شواهد تشکیل لیگاند
۵۲.....	L ¹
۵۳.....	۳-۱-۲- آنالیز عنصری لیگاند L ¹
۵۳.....	۳-۱-۲- بررسی طیف IR لیگاند L ¹
۵۴.....	۳-۱-۲- طیف ¹ HNMR , ¹³ CNMR لیگاند L ¹
۵۷.....	۳-۱-۲- طیف جرمی لیگاند L ¹
	۳-۲- بررسی و شناسایی کمپلکس
۶۰.....	[Cu ₂ (L ¹)I ₂].....
۶۱.....	۳-۱-۲- داده های ICP کمپلکس [Cu ₂ (L ¹)I ₂].....
	۳-۲- آنالیز عنصری کمپلکس
۶۱.....	[Cu ₂ (L ¹)I ₂].....
۶۱.....	۳-۲- هدایت سنجی کمپلکس [Cu ₂ (L ¹)I ₂].....
۶۳.....	۳-۲-۴- طیف IR کمپلکس [Cu ₂ (L ¹)I ₂].....
۶۴.....	۳-۲-۵- طیف ¹ HNMR کمپلکس [Cu ₂ (L ¹)I ₂].....
۶۵.....	۳-۲-۶- طیف جرمی کمپلکس [Cu ₂ (L ¹)I ₂].....

۶۹.....	۷-۲-۳- نتیجه گیری.....
۷۰.....	3-۳- بررسی و شناسایی لیگاند N, N - بیس (۲ و ۴-دی کلرو بنزیلیدین) - ۱ و ۲- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان (L ¹).....
۷۱.....	۱-3-۳- واکنش تهیه لیگاند L ²
	۲-3-۳- شواهد تشکیل لیگاند
۷۲.....	L ²
۷۲.....	۱-۲-3-۳- آنالیز عنصری لیگاند L ²
	۲-۲-3-۳- بررسی طیف IR لیگاند
۷۳.....	L ²
	۳-۲-3-۳- طیف ¹ HNMR , ¹³ CNMR لیگاند
۷۳.....	L ²
	۴-۲-3-۳- طیف جرمی لیگاند
۷۸.....	L ²
۸۰.....	4-۳- بررسی و شناسایی کمپلکس [Cu ₂ (L ²)I ₂].....
۸۱.....	۱-4-۳- داده های ICP کمپلکس [Cu ₂ (L ²)I ₂].....
۸۱.....	2-4-۳- آنالیز عنصری کمپلکس [Cu ₂ (L ²)I ₂].....
۸۲.....	۳-4-۳- هدایت سنجی کمپلکس [Cu ₂ (L ²)I ₂].....
۸۳.....	۴-4-۳- طیف IR کمپلکس [Cu ₂ (L ²)I ₂].....
۸۴.....	۵-4-۳- طیف ¹ HNMR کمپلکس [Cu ₂ (L ²)I ₂].....
۸۵.....	۶-4-۳- طیف جرمی کمپلکس [Cu ₂ (L ²)I ₂].....
۸۹.....	۷-4-۳- نتیجه گیری.....
۹۱.....	5-۳- بررسی و شناسایی لیگاند N, N - بیس (۲ و ۶-دی کلرو بنزیلیدین) - ۱ و ۲- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان (L ¹).....
۹۱.....	۱-5-۳- واکنش تهیه لیگاند L ³
۹۲.....	۲-5-۳- شواهد تشکیل لیگاند L ³
۹۲.....	۱-۲-5-۳- آنالیز عنصری لیگاند L ³
۹۳.....	۲-۲-5-۳- بررسی طیف IR لیگاند L ³
۹۳.....	۳-۲-۵-۳- طیف ¹ HNMR لیگاند L ³
۹۶.....	۶-۳- بررسی و شناسایی کمپلکس [Cu ₂ (L ³)I ₂].....
۹۶.....	۱-۶-۳- آنالیز عنصری کمپلکس [Cu ₂ (L ³)I ₂].....
۹۶.....	۲-۶-۳- هدایت سنجی کمپلکس [Cu ₂ (L ³)I ₂].....
۹۷.....	۳-۶-۳- طیف IR کمپلکس [Cu ₂ (L ³)I ₂].....
۹۸.....	۴-۶-۳- نتیجه گیری.....
۹۹.....	۷-۳- بررسی و شناسایی لیگاند N, N - بیس (۲- کلرو بنزیلیدین) - ۱ و ۲- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان (L ¹).....
۱۰۰.....	۱-۷-۳- واکنش تهیه لیگاند L ⁴
۱۰۰.....	۲-۷-۳- شواهد تشکیل لیگاند L ⁴

- ۱۰۱..... L^4 لیگاند عنصری آنالیز ۱-۲-۷-۳
- ۱۰۱..... L^4 لیگاند IR طیف بررسی ۲-۲-۷-۳
- ۱۰۲..... L^4 لیگاند $^1\text{HNMR}$ طیف ۳-۲-۷-۳
- ۱۰۴..... $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{I}_2]$ کمپلکس و شناسایی کمپلکس ۸-۳
- ۱۰۴..... $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{I}_2]$ آنالیز عنصری کمپلکس ۱-۸-۳
- ۱۰۵..... $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{I}_2]$ هدایت سنجی کمپلکس ۲-۸-۳
- ۱۰۶..... $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{I}_2]$ IR کمپلکس طیف ۳-۸-۳
- ۱۰۷.....نتیجه گیری ۴-۸-۳
- ۹-۳- بررسی و شناسایی لیگاند N, N - بیس (۲- متوکسی بنزیلیدین) - ۱ و ۲- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان (L^1)
۱۰۸...
- ۱۰۸..... L^5 لیگاند واکنش تهیه لیگاند ۱-۹-۳
- ۱۰۹..... L^5 لیگاند شواهد تشکیل لیگاند ۲-۹-۳
- ۱۰۹..... L^5 لیگاند آنالیز عنصری لیگاند ۱-۲-۹-۳
- ۱۱۰..... L^5 لیگاند IR طیف بررسی ۲-۲-۹-۳
- ۱۱۱..... L^5 لیگاند $^{13}\text{CNMR}$, $^1\text{HNMR}$ طیف ۳-۲-۹-۳
- ۱۱۴..... $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$ کمپلکس و شناسایی کمپلکس ۱۰-۳
- ۱۱۴..... $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$ آنالیز عنصری کمپلکس ۱-۱۰-۳
- ۱۱۴..... $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$ هدایت سنجی کمپلکس ۲-۱۰-۳
- ۱۱۵..... $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$ IR کمپلکس طیف ۳-۱۰-۳
- ۱۱۷.....نتیجه گیری ۴-۱۰-۳

فهرست جداول

صفحه	عنوان
	فصل سوم
۵۳.....	جدول ۱-۳ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^1
۶۱.....	جدول ۲-۳ داده های ICP کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$
۶۱.....	جدول ۳-۳ داده های آنالیز عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$
۷۲.....	جدول ۴-۳ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^2
۸۱.....	جدول ۵-۳ داده های ICP کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$
۸۱.....	جدول ۶-۳ داده های تجزیه عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$
۹۲.....	جدول ۷-۳ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^3
۹۶.....	جدول ۸-۳ داده های تجزیه عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$
۱۰۱.....	جدول ۹-۳ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^4
۱۰۴.....	جدول ۱۰-۳ داده های آنالیز عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$
۱۰۹.....	جدول ۱۱-۳ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^5
۱۱۴.....	جدول ۱۲-۳ داده های تجزیه عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^5)I_2]$

- شکل ۱- ۲۰ ساختار لیگاند L^1 ۲۹
- شکل ۱- ۲۱ ساختار کمپلکس $[Co(III)(L^2)(L^3)]$ ۲۹
- شکل ۱- ۲۲ ساختار کمپلکس $[Zn(III)L^1]$ ۳۰
- شکل ۱- ۲۳ روش تهیه لیگاند باز شیف $(Thio)_2DAPTE$ ۳۱
- شکل ۱- ۲۴ نمای ORTEP کمپلکس پلیمری $[Cu_2(\mu-I)_2(\mu-(Thio)_2DAPTE)]_2$ ۳۲

فصل سوم

- شکل ۳- ۱ مراحل واکنش تهیه لیگاند L^1 ۵۰
- شکل ۳- ۲ طیف IR مربوط به الف) ۲-آمینو تیو فنل و ب) ۱،۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان..... ۵۲
- شکل ۳- ۳ طیف IR لیگاند L^1 ۵۴
- شکل ۳- ۴ طیف 1H NMR لیگاند L^1 ۵۶
- شکل ۳- ۵ انواع پروتون ها در لیگاند L^1 ۵۶
- شکل ۳- ۶ طیف ^{13}C NMR لیگاند L^1 ۵۷
- شکل ۳- ۷ طیف جرمی لیگاند L^1 ۵۹
- شکل ۳- ۸ الگوی شکسته شدن طیف جرمی لیگاند L^1 ۶۰
- شکل ۳- ۹ واکنش تهیه کمپلکس $[Cu_2(L^1)_2]$ ۶۳
- شکل ۳- ۱۰ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^1)_2]$ ۶۴
- شکل ۳- ۱۱ طیف 1H NMR کمپلکس $[Cu_2(L^1)_2]$ ۶۵
- شکل ۳- ۱۲ طیف جرمی کمپلکس $[Cu_2(L^1)_2]$ ۶۸
- شکل ۳- ۱۳ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^1)_2]$ ۷۰
- شکل ۳- ۱۴ واکنش تهیه لیگاند L^2 ۷۱
- شکل ۳- ۱۵ طیف IR لیگاند L^2 ۷۳
- شکل ۳- ۱۶ طیف 1H NMR لیگاند L^2 ۷۵
- شکل ۳- ۱۷ طیف ^{13}C NMR لیگاند L^2 ۷۶
- شکل ۳- ۱۸ انواع پروتون ها در لیگاند L^2 ۷۶
- شکل ۳- ۱۹ طیف جرمی لیگاند L^2 ۷۹
- شکل ۳- ۲۰ الگوی شکسته شدن طیف جرمی لیگاند L^2 ۸۰
- شکل ۳- ۲۱ واکنش تهیه کمپلکس $[Cu_2(L^2)_2]$ از لیگاند L^2 ۸۳
- شکل ۳- ۲۲ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^2)_2]$ ۸۴
- شکل ۳- ۲۳ طیف 1H NMR کمپلکس $[Cu_2(L^2)_2]$ ۸۵
- شکل ۳- ۲۴ طیف جرمی کمپلکس $[Cu_2(L^2)_2]$ ۸۸

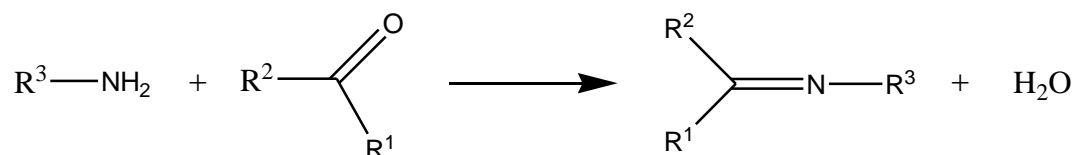
- شکل ۳-۲۵ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$ ۹۰
- شکل ۳-۲۶ واکنش تهیه لیگاند L^3 ۹۱
- شکل ۳-۲۷ طیف IR لیگاند L^3 ۹۳
- شکل ۳-۲۸ طیف 1H NMR لیگاند L^3 و طیف گسترده آن در محدوده ی ۷ تا ۹ ppm..... ۹۵
- شکل ۳-۲۹ انواع پروتون ها در لیگاند L^3 ۹۵
- شکل ۳-۳۰ واکنش تهیه کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$ از لیگاند L^3 ۹۷
- شکل ۳-۳۱ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$ ۹۸
- شکل ۳-۳۲ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$ ۹۹
- شکل ۳-۳۳ واکنش تهیه لیگاند L^4 ۱۰۰
- شکل ۳-۳۴ طیف IR لیگاند L^4 ۱۰۲
- شکل ۳-۳۵ طیف 1H NMR لیگاند L^4 ۱۰۳
- شکل ۳-۳۶ انواع پروتون ها در لیگاند L^4 ۱۰۴
- شکل ۳-۳۷ واکنش تهیه کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$ از لیگاند L^4 ۱۰۵
- شکل ۳-۳۸ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$ ۱۰۶
- شکل ۳-۳۹ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$ ۱۰۷
- شکل ۳-۴۰ واکنش تهیه لیگاند L^5 ۱۰۸
- شکل ۳-۴۱ طیف IR لیگاند L^5 ۱۱۰
- شکل ۳-۴۲ طیف 1H NMR لیگاند L^5 ۱۱۲
- شکل ۳-۴۳ طیف ^{13}C NMR لیگاند L^5 و طیف گسترده آن ها در محدوده ۱۱۰ الی ۱۶۰ ppm..... ۱۱۲
- شکل ۳-۴۴ انواع پروتون ها در لیگاند L^5 ۱۱۳
- شکل ۳-۴۵ واکنش تهیه کمپلکس $[Cu_2(L^5)I_2]$ از لیگاند L^5 ۱۱۵
- شکل ۳-۴۶ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^5)I_2]$ ۱۱۶
- شکل ۳-۴۷ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^5)I_2]$ ۱۱۷

فصل اول

مقدمه

۱- بازهای شیف^۱

بازهای شیف باز های آلی شامل گروه ایمین ($C=N$) هستند. بازهای شیف ساختارهای نیتروژن دار از آلدهیدها وکتونها هستند که در آنها گروه ($C=O$) با گروه ($C=N-R$) جایگزین شده است. این بازها دارای فرمول مولکولی عمومی $R_2C=N-R$ هستند که در آن R و R' می توانند آلکیل، آریل و رادیکالهای هتروسیکل باشند. اگر بازهای شیف از آلدهیدها ایجاد شوند، آلدیمین و اگر از کتونها تهیه شوند کتیمین نیز نامیده می شوند. بازهای شیف از تراکم شیمیایی آمینهای نوع اول با گروههایی که دارای کربونیل فعال هستند (آلدهید یا کتون) به دست می آیند. تراکم شیمیایی آمینهای نوع اول با گروه کربونیل برای اولین بار در سال ۱۸۶۴ توسط هوگو شیف^۲ گزارش شد [1] و محصول تراکم باز شیف نام گرفت. چیزی که در محصول حاصل از واکنش بازهای شیف واضح است اتصال گروه $(C-N)$ به یک آریل یا آلکیل است نه اتصال H به آنها.



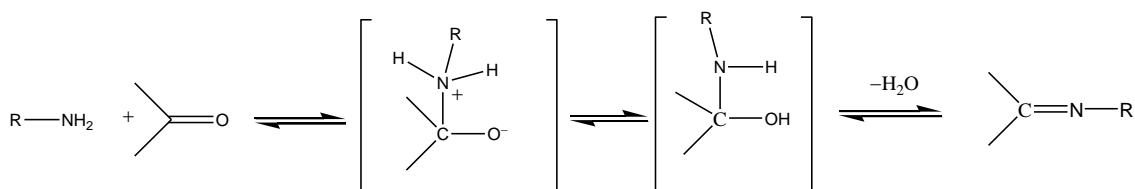
R_1 ، R_2 و R_3 در این واکنش آریل یا الکیل هستند. بازهای شیف حاوی گروه آریل نسبت به گروه آلکیل پایداری بیشتری داشته و ساده تر تهیه می شوند. باز شیف حاصل از آلدهیدهای آلیفاتیک ناپایدار بوده و به سادگی به پلیمر تبدیل می شوند در حالی که آلدهیدهای آروماتیک دارای سیستم مزدوج بوده و پایدار باقی می مانند [۲ و ۳]. واکنش تهیه بازهای شیف از آلدهیدها و یا کتون ها یک فرایند برگشت پذیر است. این واکنش معمولا بوسیله کاتالیزور بازی یا اسیدی و اندکی حرارت انجام می گیرد. تعدادی از بازهای

¹ Schiff bases

² Hugo schiff

شیف در محیط اسیدی یا بازی هیدرولیز شده و به آلدهید یا کتون و آمینهای اولیه شان تبدیل می شوند [4].

یک رفتار مهم در تهیه بازهای شیف افزایش نوکلئوفیلی آمین به گروه کربونیل است. در مرحله اول از مکانیزم، آمین با آلدهید یا کتون واکنش داده و ماده ناپایدار کربینول آمین^۱ را تولید می کند. کربینول آمین با از دست دادن آب به یک گروه ایمین یا باز شیف تبدیل می شود. مراحل انجام این واکنش در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ مراحل انجام واکنش تهیه باز شیف

به طور معمول آبدایی از کربینول آمین مرحله تعیین کننده سرعت در تشکیل بازهای شیف می باشد و اینکه چرا واکنش به وسیله اسید کاتالیست می شود. غلظت اسید نمی تواند زیاد باشد چون آمینها مواد بازی می باشند و اگر آمینها پروتونه شوند غیر نوکلئوفیلی شده و تعادل به سمت چپ پیش می رود و تشکیل کربینول آمین اتفاق نمی افتد. از این رو تهیه بسیاری از بازهای شیف تحت PH اسیدی ملایم به بهترین شکل انجام می شود [5, 6 و 7].

تعداد زیادی از بازهای شیف و کمپلکسهایشان به خاطر خصوصیات جالب و مهم شان مورد مطالعه قرار گرفته اند. توانایی آنها در پیوند با اکسیژن که برگشت پذیر است، فعالیت کاتالیزوری در هیدروژن دار

¹ Carbinol amine

کردن الفین ها، انتقال گروه آمین، خصوصیات فتو کرومیکی^۱ و توانایی کمپلکس دادن با بعضی از فلزات سمی باعث توجه ویژه ای به آنها شده است [۸]. باز های شیف عوامل کمپلکس دهنده بسیار خوبی هستند. بررسی ها نشان داده است که جفت الکترون تنها در اوربیتال هیبریدی sp^2 اتم نیتروژن گروه آزومتین^۲ اهمیت بیولوژیکی و شیمیایی دارد [۹]. وقتی گروه های عاملی OH- و SH- در نزدیکی گروه آزومتین حضور داشته باشند امکان ایجاد حلقه های ۵ و ۶ عضوی با یون فلزی فراهم می شود.

کمپلکس های فلزی بازهای شیف به خاطر داشتن کاربرد های صنعتی، ضد قارچی^۳، ضد باکتریایی^۴، ضد سرطانی^۵ و خاصیت علف کشی^۶ مورد توجه زیادی قرار گرفته اند، همچنین به عنوان مدلی جهت فعالیت بیولوژیکی و فعالیت کاتالیزوری واکنش های شبه زیستی به خدمت گرفته شده اند. لیگاند های باز شیف حاوی اتم های O، S، N و به خاطر فعالیت های بیولوژیکی^۷ وسیع و همچنین راه های گوناگون برای اتصال بر قرار کردن با یون های فلزی مورد بررسی های فراوانی قرار گرفته اند [۱۰].

۱-۱- اهمیت بازهای شیف

باز های شیف نقش مهمی در بسیاری از واکنش های بیولوژیکی و فرایند های فیزیولوژیکی^۸ ایفا می کنند [۱۱ و ۱۲].

بازهای شیف برای تشکیل گستره وسیعی از لیگاند های درشت حلقه حاوی نیتروژن که به صورت Template با فلزات واکنش می دهند نیز استفاده می شوند. نهایتاً کمپلکس ها از واکنش باز های شیف

¹ Photochromic

² Azomethine

³ Antifungal

⁴ Antibacterial

⁵ Anticancer

⁶ Herbicidal

⁷ Biological activity

⁸ Physiological

خاصی که دارای حلقه های بزرگ هستند با فلزات واسطه شکل می گیرند که این ساختار ها به گونه ای است که چندین اتم الکترون دهنده به فلز مرکزی متصل می شوند. سپس این کمپلکس ها به عنوان هتروسیکل هایی دسته بندی می شوند که دارای سیستم π مزدوج بوده و یک لیگاند درشت حلقه را تشکیل می دهند که شامل چهار اتم نیتروژن هم صفحه می باشد، این نوع از ساختار ها در ترکیباتی مثل کلروفیل^۱، ویتامین B12 و دیگر ساختار های طبیعی یافت می شوند [۱۳ و ۱۴].

۱-۱-۱- اهمیت بیولوژیکی باز های شیف

باز های شیف واسطه های مهمی در تعدادی از واکنش های آنزیمی^۲ هستند که در این واکنش ها گروه آمین یک آنزیم با گروه کربونیل مواد اولیه متفاوت واکنش می دهد. مطالعات شیمی فضایی^۳ انجام گرفته به کمک مدل های مولکولی نشان می دهد باز های شیفی که بین متیل گلی اکسال^۴ و گروه آمین بخش لیسین^۵ زنجیره پروتئین ها شکل می گیرد می تواند به سمت اتم N گروه های پپتید^۶ خم شده تا انتقال بار بین این گروه و اتم اکسیژن باز های شیف اتفاق بیافتد [۱۵].

باز های شیف مشتق شده از پریدوکسال^۷ (گونه فعال ویتامین B6) و آمینو اسید ها در نقش مدل های آنزیمی به کار گرفته شدند. برخی خصوصیات بیولوژیکی باز های شیف شامل فعالیت های ضد باکتریایی [۱۶]، ضد قارچی [۱۷]، ضد میکروبی [۱۸]، ضد تشنج^۸ [۱۹]، ضد ایدز^۹ [۲۰]، ضد اشتعال بودن^۱

¹ Chlorophyll

² Enzymatic reaction

³ Stereo chemical

⁴ Methylglyoxal

⁵ Lysine

⁶ Peptide

⁷ Pyridoxal

⁸ Anticonvulsant

⁹ Anti HIV

بودن^۱ [۲۱] و ضد تومور^۲ [۲۲] می‌باشد. در این زمینه باز های شیف پلی مری ضد توموری کشف شده‌اند [۲۳]. تعدادی از کمپلکس های بازهای شیف فلز های واسطه Ni(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Vo(II), Hg(II), Cd(II) رفتار ضد میکروبی و آنتی باکتریایی از خود نشان داده اند [۲۴].

۱-۲- کاربرد های باز های شیف و کمپلکسهای آنها

تعدادی زیادی از باز های شیف و کمپلکسهای آنها به دلیل داشتن ویژگی های جالب و مهمی مانند فعالیت کاتالیزوری، انتقال گروه آمینو، ویژگی های فتو کرومیک و توانایی کمپلکس شدن با بعضی از فلز های سمی، مورد بررسی قرار گرفته اند [۲۵].

باز های شیف چهار دندانه نیتروژنی، مدلهایی برای آنزیم ها و ویتامینهای گروه B هستند و رفتارهای قارچ کشی و ضد میکروبی از خود نشان می‌دهند [۲۶ و ۲۷]. آنها همچنین قادرند با کاتیون های فلزی کمپلکس هایی با ساختارهای بدیع تولید کنند.

عامل باعث افزایش تحقیقات در زمینه ی باز های شیف و کمپلکس های آنها، فعالیت کاتالیزوری و ضد میکروبی آنهاست [۲۸] که در ادامه به چند مورد از آنها اشاره می‌شود.

۱-۲-۱- کاربرد پزشکی

یکی از دلایلی که باعث شده که کمپلکس های باز های شیف لانتانید ها^۳ در زمینه ی پزشکی بیشتر مورد استفاده قرار گیرند این است که بعضی از این کمپلکس ها به دلیل داشتن ویژگی هایی مانند

¹ Anti-inflammatory

² Antitumor

³ Lanthanide

پایداری بالا، غیر سمی بودن و ویژگی های پارامغناطیسی^۱ بالا به عنوان عامل رها سازی پروتون آب در تصویر های NMR^۲ مورد استفاده قرار می گیرند. این ترکیب ها توانایی این را دارند که به طرز قابل قبولی کیفیت تصویر های رزونانس مغناطیس هسته ای را بهبود ببخشند. از این رو مطالعه و بررسی زیادی بر روی کمپلکس های بازهای شیف لانتانید ها انجام گرفته و مقالات زیادی در این زمینه منتشر شده است. هر چه این کمپلکسها دارای محل های بیشتری برای کئوردینه شدن آب به فلز پارامغناطیس باشند، توانایی بیشتری در زمینه ی پدیده رها سازی پروتون آب از خود نشان می دهند. بنابراین از بین دو دسته کمپلکس های لانتانیدی مشتق شده از باز های شیف چهار و شش دندانه، کمپلکس های چهار دندانه به دلیل دارا بودن تعداد کمتر نیتروژنهای کئوردینه کننده، دارای محل های بیشتری برای کئوردینه شدن مولکولهای آب می باشند. اما بر خلاف این تفاسیر کمپلکس های شش دندانه ی بازهای شیف در این زمینه بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته اند و استفاده و بحث در مورد لیگاند های چهار دندانه در این زمینه کمتر به چشم می خورد [۲۹].

بعضی از کمپلکس های باز های شیف فلزات واسطه می توانند با برهمکنش با DNA باعث شکستن آن و جدا شدن دو رشته DNA از هم شوند و به این صورت توانایی تکثیر شدن آن را مختل کنند. بنابراین در مواردی که هدف از کار انداختن DNA و سلول باشد، از این نوع ترکیب ها می توان در درمان بیماری سرطان و از بین بردن سلول های سرطانی استفاده کرد [۳۰].

¹ Paramagnetic

² Resonance magnetic nuclear

۱-۲-۲- فعالیت کاتالیزوری

استفاده از کمپلکس های باز های شیف برای کاتالیز کردن واکنش های آلی در سال های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. کمپلکس های باز های شیف روتنیمی که در آنها اتمهای اکسیژن و نیتروژن به عنوان اتمهای کئوردینه کننده هستند، اثر های کاتالیستی بسیار موثری دارند [۳۱]. تعدادی از ترکیبات کمپلکسی باز های شیف در واکنش اکسایش الکل های نوع اول و دوم به آلدهید و کتونها، از خود اثر کاتالیزوری نشان داده اند و حضور این ترکیب ها باعث تسریع در انجام این واکنش شده است [۳۲].

واکنش اپوکسیداسیون آلکن ها نیز بوسیله کمپلکسهای باز شیف بررسی شد. کاربرد این ترکیب ها در این زمینه نیز موفقیت آمیز بوده و نتیجه های قابل قبولی به دست آمده است [۳۳]. برخی از کمپلکس های لیگاند های چند دندانه ای باز شیف فلز های واسطه مانند آهن و نیکل فعالیت بالایی در الیگومره کردن اتیلن از خود نشان می دهند. این موضوع به دلیل اهمیتی که پدیده ی پلیمره کردن اتیلن در بخش صنعت دارد، ارزش ترکیب های کمپلکسی باز های شیف را بیشتر از گذشته برای ما نمایان می سازد [۳۴].

۱-۲-۳- کاربرد سنتزی

باز های شیف در فرایند های سنتزی آلی به طور گسترده به عنوان محافظت کننده گروه آمینو مورد استفاده قرار می گیرند [۳۵]. در مواردی از کار های سنتزی که در آنها مولکول های دارای چند گروه عاملی از جمله گروه آمین درگیر هستند، برای جلوگیری از شرکت گروه آمین در واکنشها، آن را طی فرایند تهیه ی باز های شیف و افزودن ترکیب کربونیل دار مناسب به ایمین تبدیل می کنند و پس از

انجام تغییر های مورد نظر در مولکول بار دیگر گروه ایمین تولید شده را به گروه آمین اولیه تبدیل می- کنند و به این صورت گروه آمین را از شرکت در واکنش محفوظ می-دارند.

۱-۲-۴- کاربرد در شیمی تجزیه

باز های شیف دارای کاربرد های فراوانی در شیمی تجزیه هستند. از جمله اینکه آنها به طور گسترده در اندازه گیریهای تجزیه ای که در آنها با استفاده از واکنش های تراکم آمینهای نوع اول و ترکیبهای کربونیل دار، پیوند آزومتین تشکیل می-شود (برای شناسایی و اندازه گیری ترکیب های دارای گروه کربونیل یا گروه آمین) به کار می-رود. همچنین باز های شیف به دلیل استعدادی که در زمینه ی کمپلکس شدن با کاتیون های فلزی دارند، برای اندازه گیری آمینها، ترکیب های کربونیل دار و یونهای فلزی و به دلیل تغییراتی که در ویژگیهای طیف بینی خود به دنبال تغییر در pH و قطبیت حلال نشان می-دهند، به عنوان شناساگر های^۱ pH و قطبیت حلال، در کار های تجزیه ای مورد استفاده قرار می- گیرند [۳۶ و ۳۷]

۱-۳- باز های شیف مشتق شده از آمین های آروماتیک

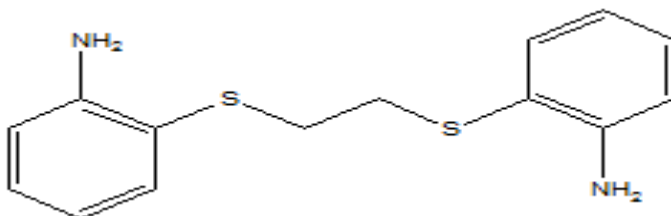
طی سالهای اخیر چندین مقاله در مورد بازهای شیف چهار دندانه و کمپلکس های آنها منتشر شده است [۳۸] و همگی نشان دادند که اتیلن دی آمین به کار رفته در ساختار لیگاند که یک آمین آلیفاتیک می- باشد، باعث از بین رفتن امکان هم صفحه شدن چهار اتم نیتروژن کئوردینه شونده در ساختار این کمپلکس ها می-شود. پژوهشگران برای امکان بررسی کئوردیناسیون صفحه ای در این کمپلکسها و برای افزایش پایداری آنها تصمیم گرفتند که اتیلن دی آمین به کار رفته در ساختار این لیگاند ها و کمپلکس ها

¹ indicator

را با فنیلن دی آمین که یک آمین آروماتیک است و دو گروه آمین در آن به صورت هم صفحه می‌باشند، جایگزین کنند و به این صورت لیگاند ها و کمپلکس های مشابهی با آمینهای آروماتیک ساخته شدند [۲۹ و ۳۹].

۱-۴-۲۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان

۲۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان یک ترکیب دی آمینی است که به صورت تجاری در دسترس نیست ولی برای تهیه رزین بیس مالتیمید (APO-BMI)، مورد استفاده در فوم های سنتزی، مورد نیاز است. ساختار آن در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



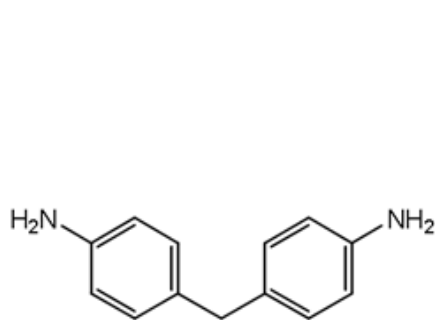
شکل ۱-۲ ساختار ۲۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان

این دی آمین آروماتیک در چند دهه گذشته به عنوان ماده آغازگر تهیه الاسترومرهای اورتان و رزین های بیس مالتیمید مورد استفاده قرار گرفته است.

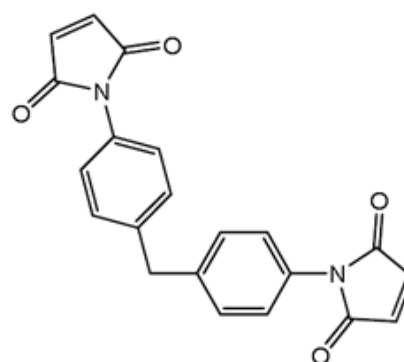
در سال ۱۹۷۰ دو نوع آمین آروماتیک یعنی متیلن دی آنیلین و ۴ و ۴- متیلن بیس (۲-کلرو آنیلین) مواد سرطان زا شناسایی شده اند. در همان سال، یک نوع فوم به نام Kerimid 601 از متیلن دی آنیلین و ۴ و ۴- بیس (مالمیمید دی فنیل) متان به نسبت ۱ به ۷/۶ تهیه شد. افزون بر این، نوعی دیگر از مواد به نام

الاستروم‌های اورتانی بر اساس ۴ و ۴' - متیلن بیس (۲-کلرو آنیلین) و آدیپرن تهیه شد که به علت سرطان زا بودن مواد اولیه الاستروم‌ها و رزین‌های بیس مالئیمید، تلاش بسیاری برای جایگزینی این دی‌آمین‌ها صورت گرفت. در شکل ۱-۳ و ۱-۴ ساختار ترکیب‌های متیلن دی‌آنیلین

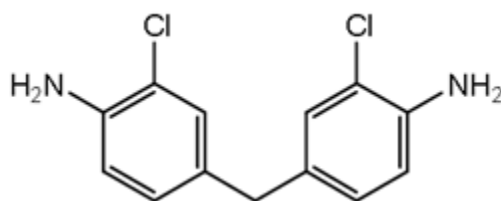
۴ و ۴' - بیس (مالیمید دی فنیل) متان، ۴ و ۴' - متیلن بیس (۲-کلرو آنیلین) و آدیپرن نشان داده شده است.



Methylenedianiline



4,4'-bismaleimidodiphenylmethane

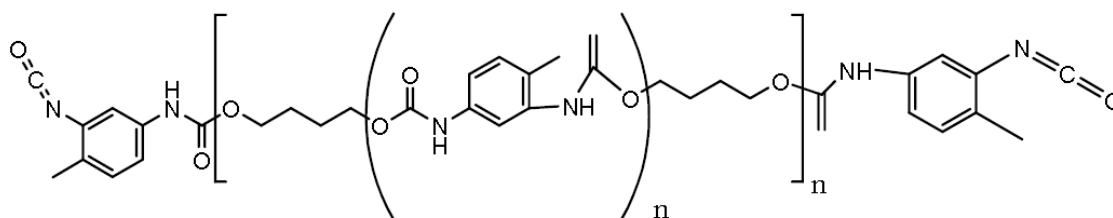


4,4'-methylenebis(2-chloroaniline)

شکل ۱-۳: ساختار متیلن دی‌آنیلین

۴ و ۴' - بیس (مالیمید دی فنیل) متان، ۴ و ۴' - متیلن بیس (۲-کلرو آنیلین)

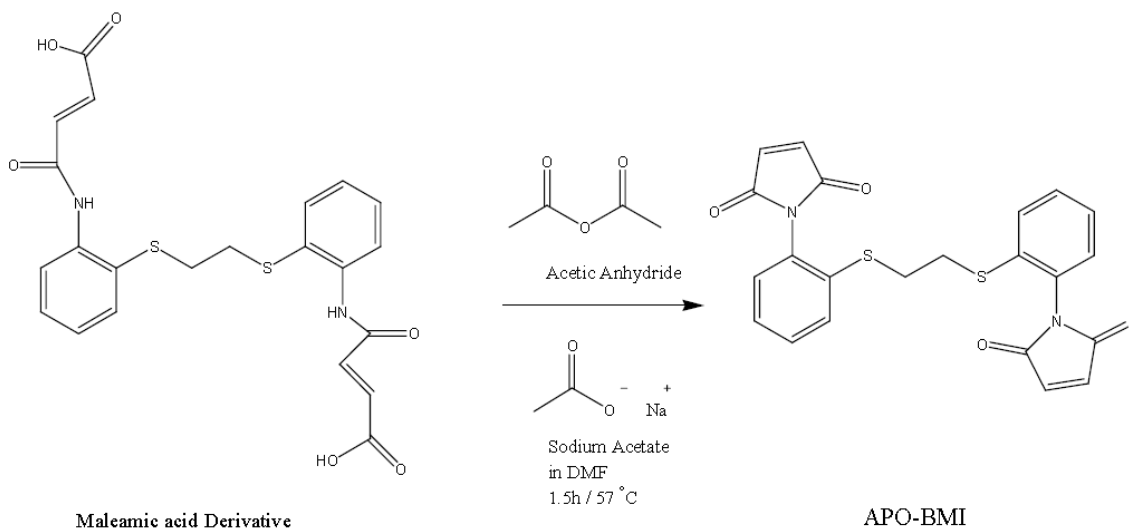
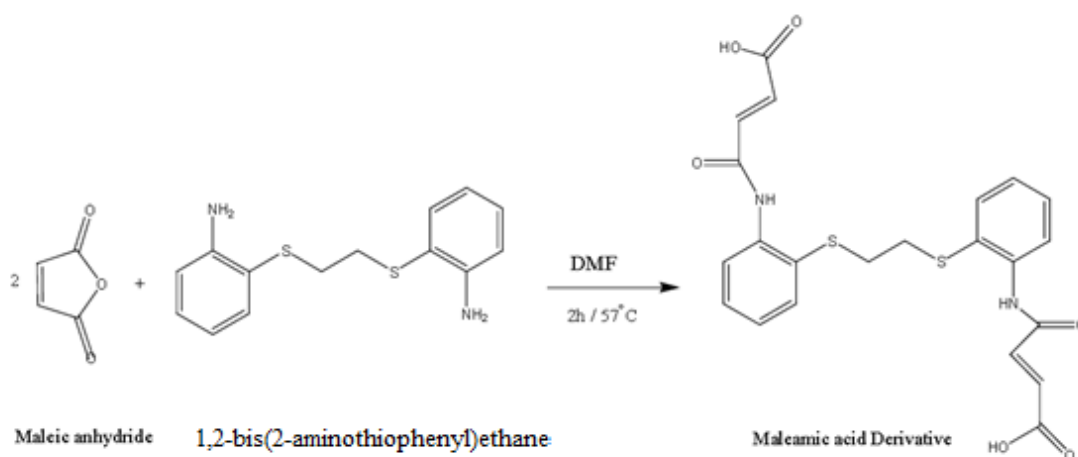
در اواخر سال ۱۹۷۰ پژوهشگران بیان کردند که ۲،۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان به نام تجاری Apo- Link می‌تواند جایگزین خوبی برای MOCA در تهیه اورتان ها باشد.



Adiprene L-100 Prepolymer

شکل ۱- 4: ساختار Adiprene L -100 Prepolymer

در سال ۱۹۸۰ از ۲۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان در تهیه اورتان های شامل آدیپرن و همچنین به عنوان دی آمین برای تهیه رزین بیس مالئیمید (APO-BMI) استفاده شد که رزین بیس مالئیمید، جایگزینی مناسب برای (kerimid 601) می‌باشد. در شکل ۱-5 روش تهیه APO-BMI نشان داده شده است.

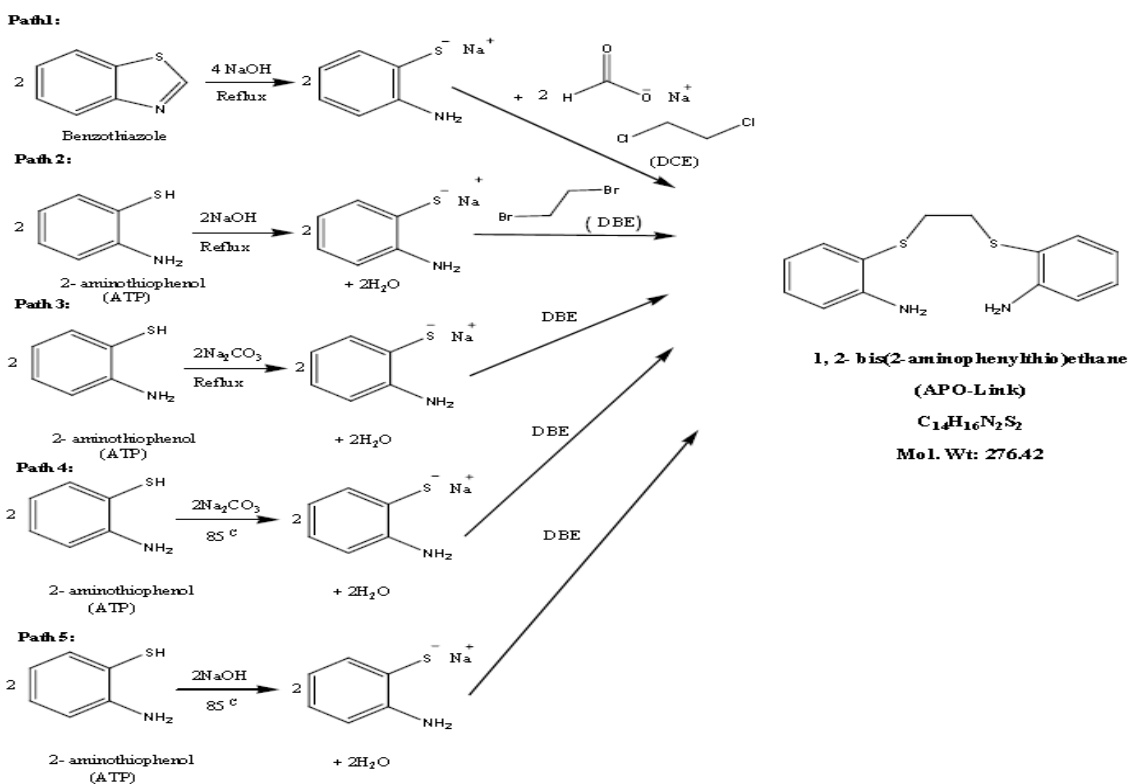


شکل ۱-۵ روش تهیه رزین APO-BMI با استفاده از ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان و مالئیک انیدرید

۱-۴-۱- تهیه صنعتی ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان :

پنج روش برای تهیه ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان پیشنهاد شده است که در ادامه به فواید و

معایب این روش ها اشاره می‌شود.



● Pk_a گزارش شده برای ۲-آمینو تیو فنل (ATP) حدود ۶/۶-۶/۸ می باشد در نتیجه باز های گوناگونی مانند $NaOH$ ، Na_2CO_3 را می توان برای حذف پروتون ATP استفاده نمود.

● در مقیاس زیاد استفاده از $NaOH$ نسبت به Na_2CO_3 مناسب تر است، به دلیل اینکه انحلال پذیری $NaOH$ در دمای $25^\circ C$ نسبت به Na_2CO_3 بیشتر می باشد، در واقع استفاده از $NaOH$ باعث کاهش حجم محلول واکنش می شود.

● در تهیه ۱ و ۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان از دی کلرو اتان و دی برمواتان می توان استفاده کرد، ولی استفاده از دی برمواتان با بررسی همه جانبه واکنش (روش کار ، خالص سازی و تهیه فرآورده در مقیاس بالا) بهتر است، به عبارت دیگر بازده و خلوص ماده حاصل بیشتر می شود [۴۰].

۱-۴-۲- روش های تهیه آزمایشگاهی (۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان

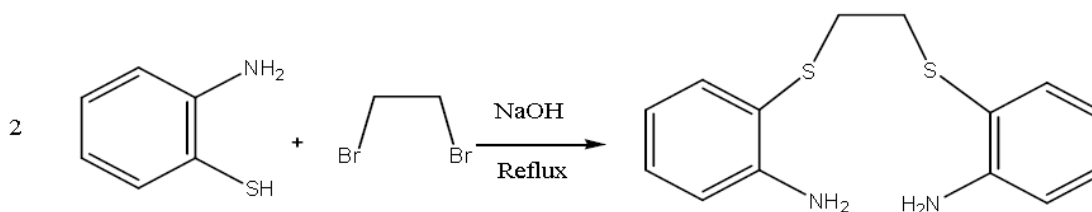
در این روش یک محلول اتانولی دی برمواتان به تدریج به محلول اتانولی اورتو-آمینو فنل و سدیم افزوده می‌شود و مخلوط واکنش به مدت یک ساعت باز روانی^۱ می‌گردد. سپس با شستشوی مخلوط واکنش و

تبلور مجدد ماده خام، ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان بدست می‌آید [۴۱].

در این روش دی برمواتان خالص به تدریج به مخلوطی از سدیم اتوکسید و اورتو آمینو فنل در اتانول خشک افزوده می‌شود پس از ۶ ساعت بازروانی و کنترل پیشرفت واکنش با TLC، حلال واکنش تبخیر می‌گردد و فراورده خام به وسیله استخراج با زوج حلال آب/دی کلرو متان از واکنشگرها جدا می‌شود و پس از تبخیر حلال آلی و تبلور مجدد در اتانول، ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان بدست می‌آید [۴۲].

دی برمواتان به تدریج به محلول در حال بازروانی ۲-آمینو تیوفنل، سدیم هیدروکسید یا سدیم کربنات و آب مقطر افزوده می‌شود. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت بازروانی می‌شود. پس از شستشوی ماده خام با n-هگزان و آب و تبلور مجدد در زوج حلال اتانول و آب، ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان بدست می‌آید [۴۳].

شمای کلی واکنش در شکل ۱-۶ نشان داده شده است.

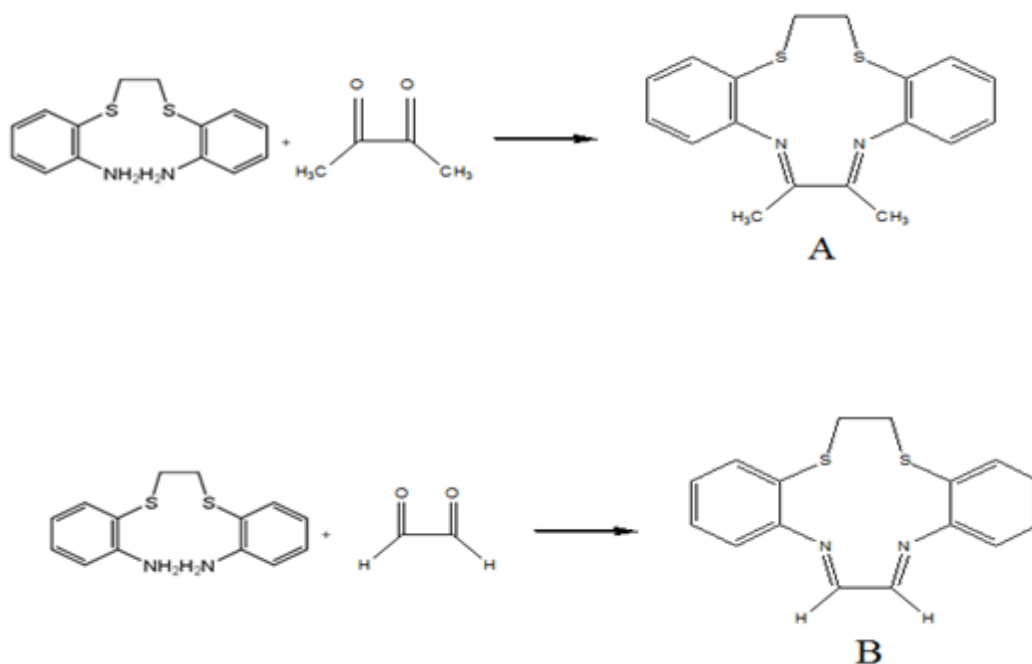


شکل ۱-۶ روش تهیه ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان

^۱ Reflux

در تهیه لیگاند های درشت حلقه چهار دندان از ۲۰۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان استفاده می شود که در ادامه به چند مورد اشاره می شود.

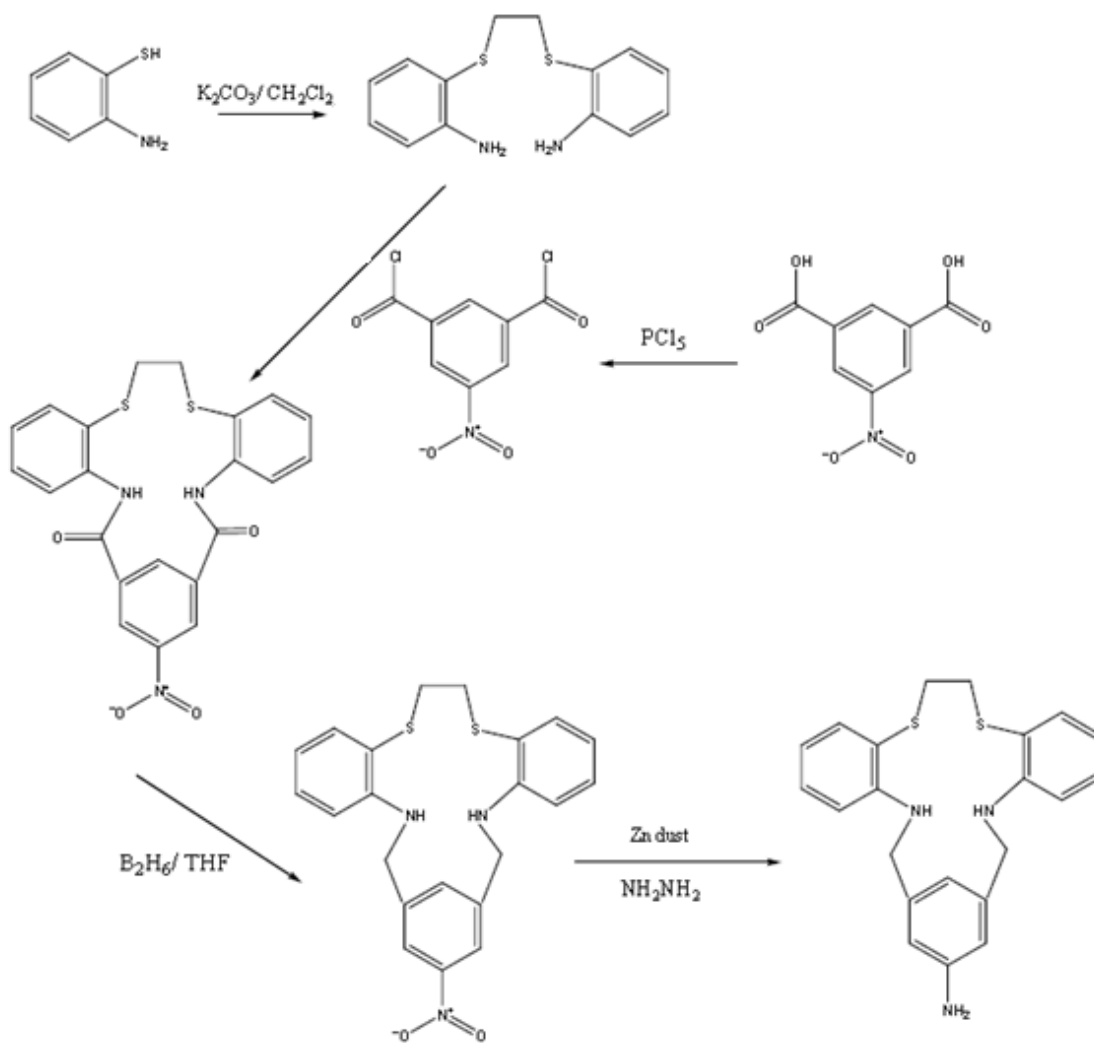
- گروه پژوهشی صلواتی نیاسری در سال ۲۰۰۸ لیگاند های درشت حلقه A , B را با استفاده از ۲۰۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان و دی آلدهید و دی کتون مربوطه تهیه کردند (شکل ۷-۱) [۴۴].



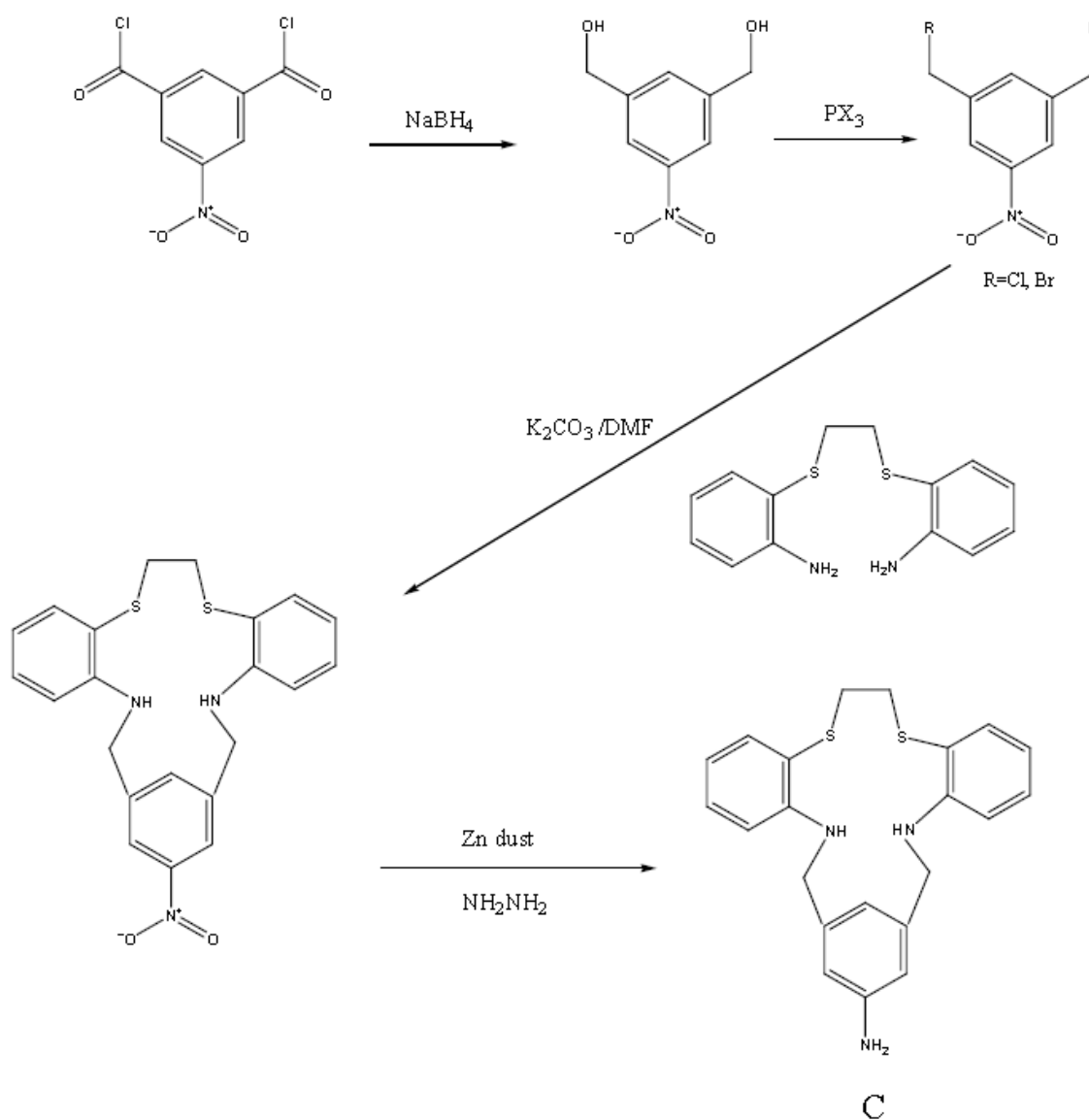
شکل ۷-۱ روش تهیه لیگاند های درشت حلقه A و B

- گروه پژوهشی نیتین^۱ در سال ۲۰۰۵ لیگاند درشت حلقه C را با دو روش متفاوت (شکل ۸-۱ و شکل ۹-۱) و با استفاده از ۲۰۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان و ۵- نیترو ایزو فتالئیک اسید تهیه کردند [۴۲].

^۱ Nitin



۸-۱ روش اول تهیه لیگاند درشت حلقه C

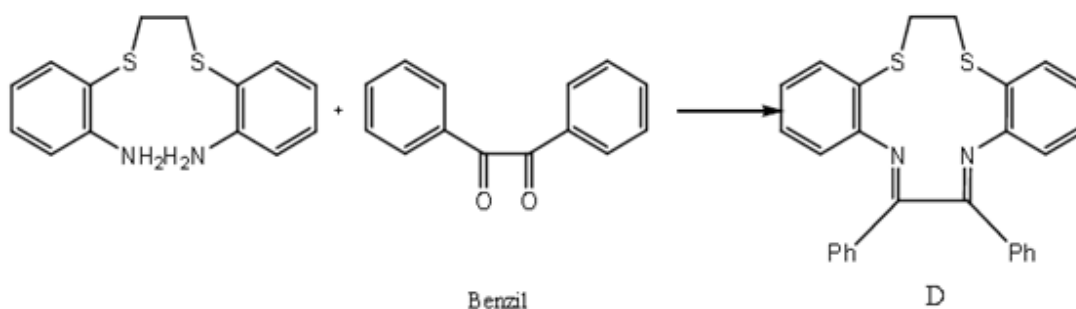


شکل ۱-۹ روش دوم تهیه لیگاند درشت حلقه C

- در سال ۲۰۰۴ گروه پژوهشی چندرا^۱ با استفاده از بنزیل^۲ و ۱-۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان ، لیگاند درشت حلقه D را تهیه کردند (شکل ۱-۱۰) [۴۳].

¹ Chandra

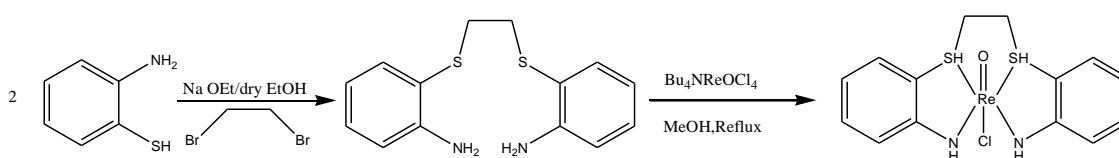
² Benzil



شکل ۱-۱۰ روش تهیه لیگاند درشت حلقه D

۱-۴-۳- تهیه کمپلکس ها :

در سال های اخیر توجه بسیاری به شیمی کئوردیناسیون ترکیب های تکنسیم و رنیم با لیگاند N_2S_2 شده است. هسته ^{99}Tc نشر کننده پرتو γ و هسته ایزوتوپ های $^{182}Re / ^{188}Re$ نشر کننده پرتو β می باشد، از این رو در پرتو درمانی^۱ سلول های سرطانی از آن ها استفاده می شود. پلاک^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ کمپلکس های تکنسیم و رنیم را مورد بررسی قرار دادند. کمپلکس های تکنسیم با هسته $^{3+}$ TcO و رنیم هسته ReO^{3+} با لیگاند های N_3S و N_2S_2 در محیط بدن پایدارند و به همین دلیل در پرتو درمانی کاربرد دارند. شمای کلی واکنش در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده است [۴۵].



شکل ۱-۱۱ روش تهیه کمپلکس اکسو رنیم

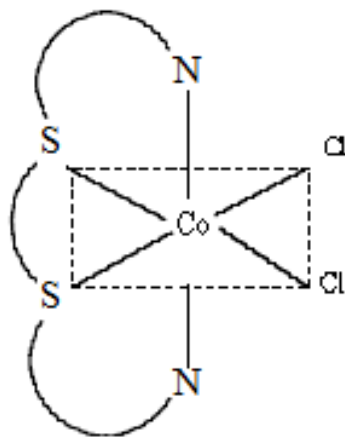
¹ Radiotherapy

² Pulak

پدار^۱ و همکارانش کمپلکس های ۱ و ۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان با نمک های فلزی Ni(II), Pd(II) و Co(III) را تهیه کردند.

لیگاند ۴ دندانه N_2S_2 با Co(III) کمپلکس پایدار تشکیل می دهد. فرمول کلی کمپلکس ایجاد شده به فرم $[CoCl_2(N_2S_2)]Cl$ می باشد که با اندازه گیری هدایت سنجی اثبات شده است.

آرایش فضایی در نظر گرفته شده برای این کمپلکس کم اسپین در شکل ۱-۱۲ نشان داده شده است [46].



شکل ۱-۱۲ آرایش فضایی کمپلکس $[CoCl_2(N_2S_2)]Cl$

لیگاند ۱ و ۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان با نمک فلزی Ni(II) کمپلکس پایدار $[NiX_2(N_2S_2)]$; $X=Cl^-, Br^-$ را تشکیل می دهد. سنجش هدایت الکتریکی در حلال نیترو بنزن بیانگر یک محلول غیر الکترولیت است. آرایش فضایی در نظر گرفته شده در مورد این کمپلکس کم اسپین، مسطح مربعی است.

¹ poddar

طیف IR این کمپلکس بیانگر کئوردینه شدن هر دو اتم نیتروژن و گوگرد به Ni(II) می‌باشد. جذب گروه عاملی NH₂ در ۳۲۷۵-۳۲۹۵ cm⁻¹ ظاهر شده است [46].

لیگاند ۲ا - بیس(۲-آمینو تیو فنیل) اتان با Pd(II) بصورت چهار دندانه کمپلکس پایدار [PdX₂(N₂S₂)] تشکیل می‌دهد. طیف IR این کمپلکس فقط کئوردینه شدن دو اتم گوگرد را نشان می‌دهد. جذب گروه عاملی NH₂ در ناحیه ۳۳۵۰-۳۴۰۰ cm⁻¹ بیانگر عدم مشارکت گروه عاملی NH₂ در کئوردینه شدن با Pd(II) می‌باشد. اندازه گیری هدایت الکتریکی در حلال نیترو بنزن یک محلول غیر الکترولیت را اثبات کرده است.

کمپلکس شدن لیگاند ۲ا - بیس(۲-آمینو تیو فنیل) اتان با Cu(II)، به علت حضور کروموفر CuN₂S₂ در پروتئین های مس-آبی، دارای اهمیت می‌باشد. کمپلکس این لیگاند با نمک آهن(II)، منگنز(II)، مولیبدن و تنگستن نیز مشاهده شده است [46].

۱-۴-۴- تهیه رزین:

در سال های اخیر توجه بسیاری به حضور گونه های متفاوت جیوه در طبیعت جلب شده است. گونه های جیوه مانند Hg(II), MeHg(I) از لحاظ محیطی خطر مهمی محسوب می‌شوند. مهم ترین فرم خطرناک گونه جیوه MeHg(I) می‌باشد که به عنوان یک مخدر اعصاب با متمرکز شدن در خون یک اثر فوری و دائمی بر روی مغز و سیستم اعصاب مرکزی دارد.

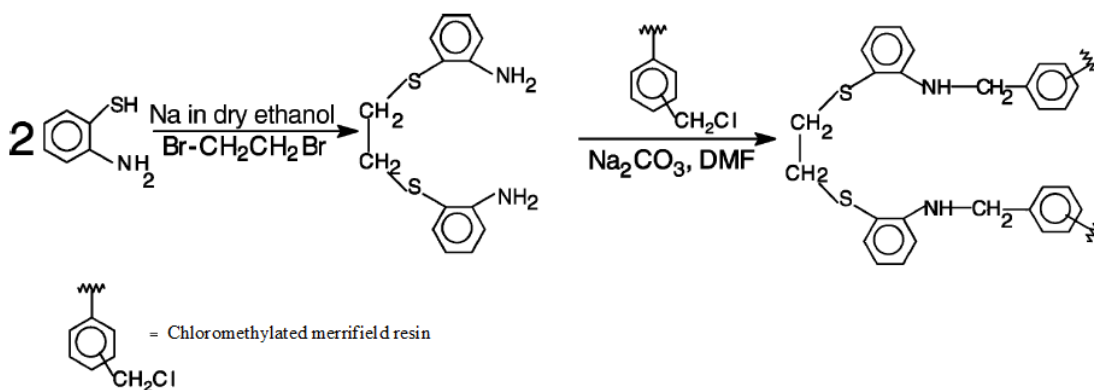
بیماری اتیسم^۱ ناشی از حضور MeHg(I) در مغز است. اتیسم یک نوع بیماری شناخته شده است که منجر به مختل کردن روابط اجتماعی و رفتار های تکراری و حرکات غیر عادی می‌شود [47]. موجودات زنده آبی، جیوه غیر آلی (معدنی) را به جیوه آلی MeHg(I) تبدیل می‌کنند.

¹ Autism

مشکلی که در تعیین گونه های جیوه وجود دارد، غلظت کم آن ها می باشد که یک پیش تغلیظ باعث رفع این مشکل می شود.

در سال ۲۰۰۳ ماندال و داس^۱ یک نوع رزین کی لیت ساز را تهیه کردند که باعث پیش تغلیظ و جمع آوری گونه های جیوه می شود. رزین های دارای گروه عاملی گوگرد، کی لیت های پایدار و گزینش پذیر را ایجاد می کنند [47,48].

شمای کلی واکنش در شکل ۱-۱۳ نشان داده شده است.

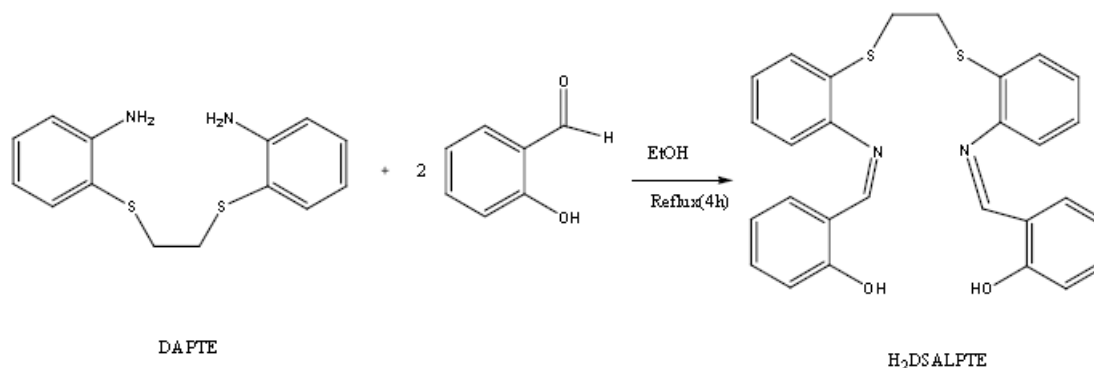


شکل ۱-۱۳ روش تهیه رزین حاصل از ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان

۱-۴-۵ - باز های شیف

۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان به خاطر داشتن دو گروه آمین نوع اول قادر است با سالیسیل آلدهید در یک واکنش تراکمی شرکت کند و یک لیگاند باز شیف درشت حلقه حاوی دو گروه آزو متین ($\text{H}_2\text{DSALPTE}$) را ایجاد نماید که روش تهیه این باز شیف در شکل ۱-۱۴ نشان داده شده است.

¹ Mondal and das



شکل ۱-۱۴ روش تهیه لیگاند باز شیف H₂DSALPTE

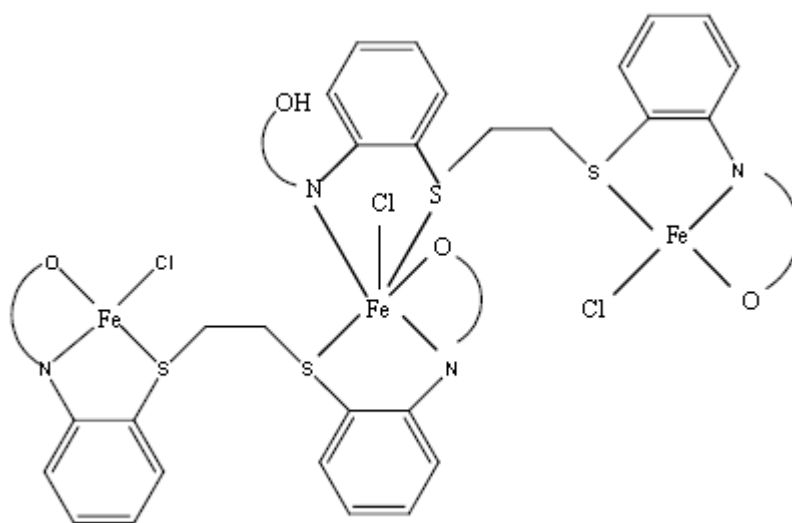
آهن به عنوان مهم ترین فلز واسطه، نقش مهمی در سیستم های بیولوژیکی دارد. کمپلکس های چند هسته ای آهن به علت حضورشان به صورت خوشه (کلاستر^۱) در چندین نوع آنزیم و پروتئین های حامل اکسیژن مورد توجه قرار گرفته اند. از این رو در سال ۱۹۸۸، سایلندرا^۲ و همکارانش کمپلکس های چند هسته ای آهن را با استفاده از لیگاند باز شیف فوق H₂DSALPTE تهیه کردند. لیگاند H₂DSALPTE در واکنش با نمک فلزی به عنوان یک لیگاند ۶ دندانه عمل می کند. با بررسی های انجام شده، مانند هدایت سنجی و اندازه گیری ممان مغناطیسی تشکیل یک نوع کمپلکس سه هسته ای با فرمول کلی



شمای کلی ساختار کمپلکس در شکل ۱-۱۵ نشان داده شده است.

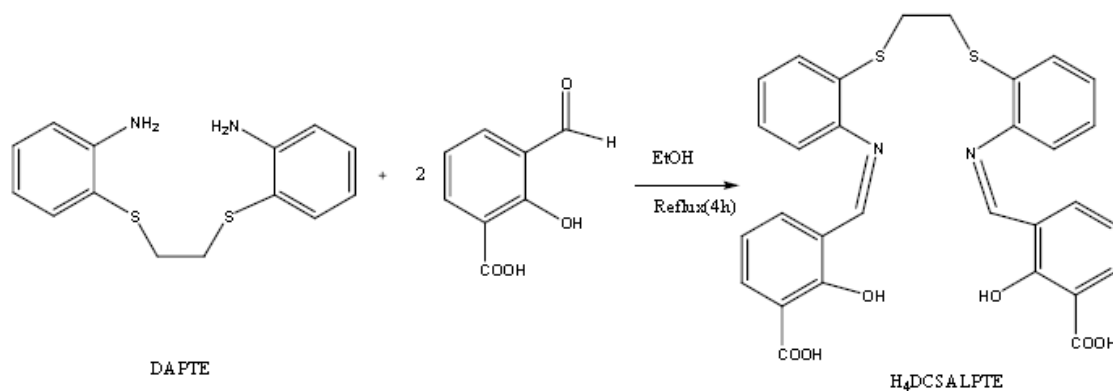
¹ Cluster

² Sailendra



شکل ۱-۱۵ ساختار کمپلکس سه هسته ای آهن با لیگاند $H_2DSALPTE$

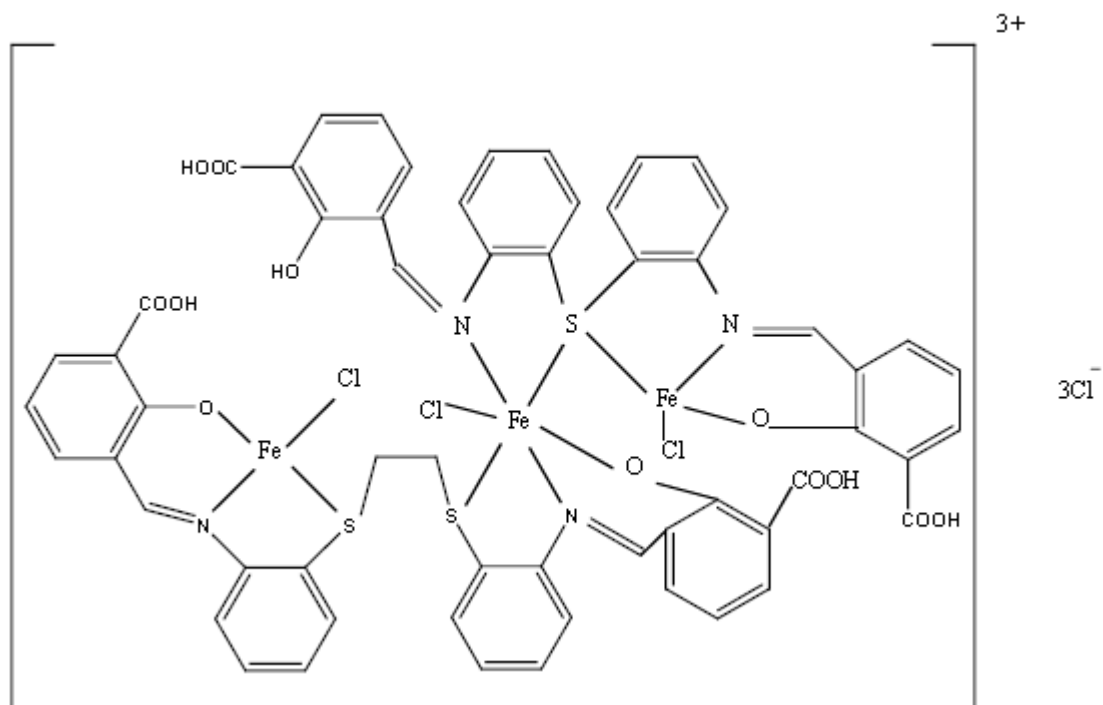
۲و۱ - بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان همچنین می تواند در یک واکنش تراکمی دیگر با نسبت یک به دو با ۳- فرمیل سالیسیلیک اسید وارد واکنش شده و لیگاند ($H_4DSALPTE$) را تولید کند. روش تهیه این باز شیف در شکل ۱-۱۶ نشان داده شده است [۵۰ و ۵۱].



شکل ۱-۱۶ روش تهیه باز شیف $H_4DSALPTE$

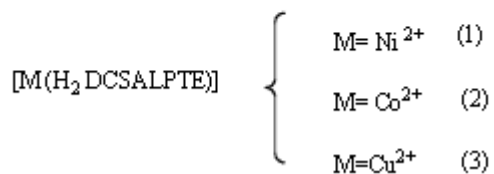
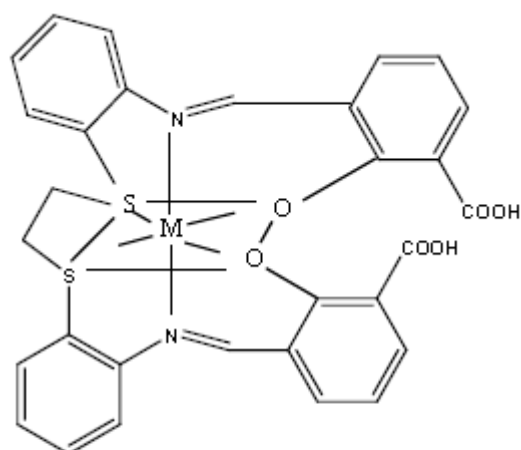
لیگاند درشت حلقه H₄DSALPTE با Fe(II) تشکیل کمپلکسی سه هسته‌ای با فرمول [Fe(H₂DCSALPTE)(H₃DCSALPTE)Cl₃]Cl₃ را می‌دهد، که یک Fe(II) در آرایش اکتاهدرال و دو Fe(II) در آرایش تتراهدرال قرار دارد.

وقتی واکنشگرها به نسبت ۱:۱ استفاده می‌شود، این کمپلکس به نسبت ۳:۲ (فلز : لیگاند) تشکیل می‌شود. ساختار پیشنهادی برای کمپلکس سه هسته‌ای آهن از لیگاند H₄DCSALPTE، در شکل ۱۷-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۷-۱ ساختار پیشنهادی برای کمپلکس [Fe(H₂DCSALPTE)(H₃DCSALPTE)Cl₃]Cl₃

کمپلکس های دیگری مانند $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{DCSALPTE})]$ ، $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{DCSALPTE})]$ و $[\text{Co}(\text{H}_2\text{DCSALPTE})]$ از لیگاند $\text{H}_2\text{DCSALPTE}$ تهیه شده است. ساختار پیشنهادی برای این کمپلکس ها در شکل ۱۸-۱ نشان داده شده است.

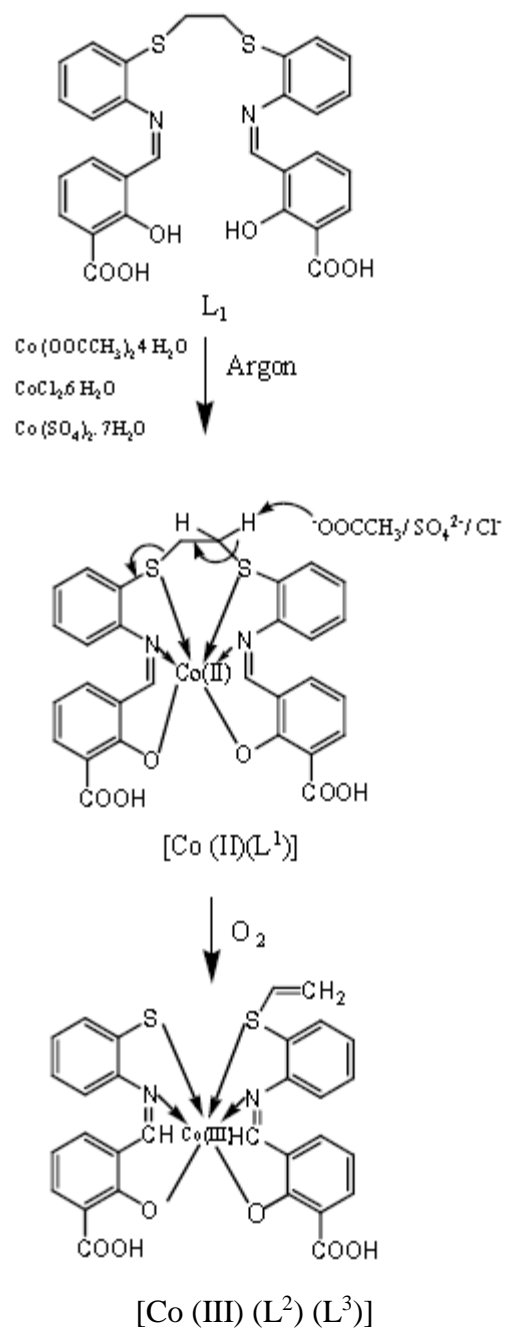


شکل ۱۸-۱ ساختار پیشنهادی کمپلکس های ۱ تا ۳

تشکیل کمپلکس $\text{Co}(\text{II})$ با لیگاند $\text{H}_4\text{DCSALPTE}$ با شکسته شدن پیوند $\text{C} - \text{S}$ همراه است، این فرایند را گوگرد زدایی به وسیله هیدروژن^۱ نامیده اند. این پدیده بر اثر فعال شدن پیوند $\text{C} - \text{S}$ به وسیله یون های فلز های واسطه صورت می گیرد و در مورد فلز های واسطه گروه ۹ یعنی Co , Ir , Rh مشاهده ولی در مورد فلز های Ni , Zn مشاهده نشده است.

^۱ Hydrodesulfurization (HDS)

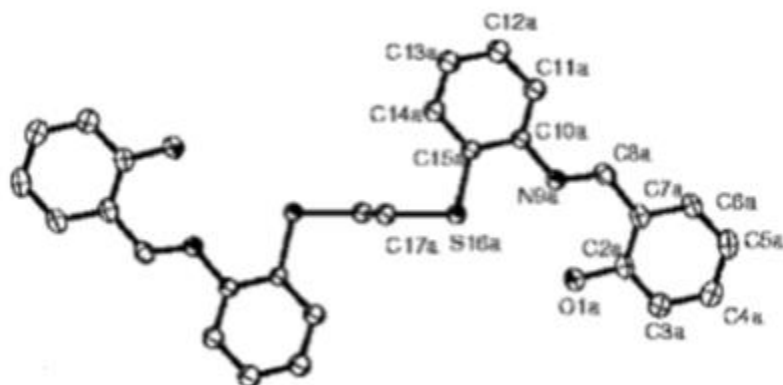
نمک های Co(II) موجب شکسته شدن اکسایشی پیوند C—S در حضور اکسیژن می شود. در شکل ۱-۱۹ مشاهده می شود که Co(II) با لیگاند (شکل ۱-۲۰) L^1 واکنش داده و $[\text{Co(II)}(L^1)]$ ایجاد شده، سپس شکسته شدن C—S پیوند صورت گرفته و Co(II) به Co(III) تبدیل و کمپلکس $[\text{Co(III)}(L^2)(L^3)]$ تشکیل شده است. در حقیقت لیگاند های L^2 و L^3 در نتیجه شکسته شدن لیگاند L^1 از پیوند C—S می باشد.



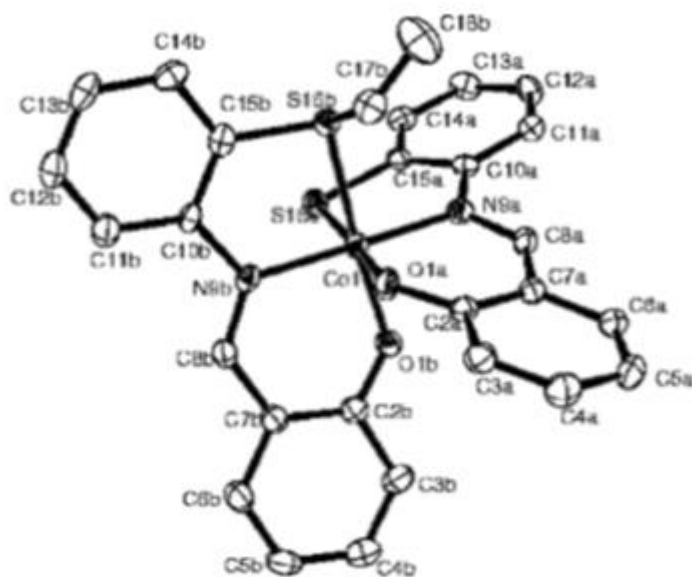
شکل ۱-۱۹ واکنش نمک های Co(II) با لیگاند L^1

اگر چه شواهدی از NMR مبنی بر تشکیل کمپلکس $[\text{Co}(\text{III})(\text{L}^2)(\text{L}^3)]$ گزارش نشده است ولی شواهد

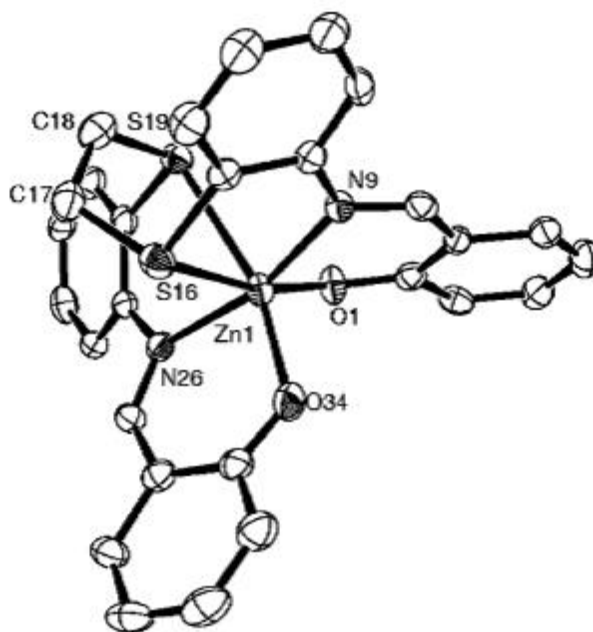
X-ray کاملاً ایجاد این کمپلکس را اثبات می کند (شکل ۱-۲۱).



شکل ۱-۲۰ ساختار لیگاند L^1



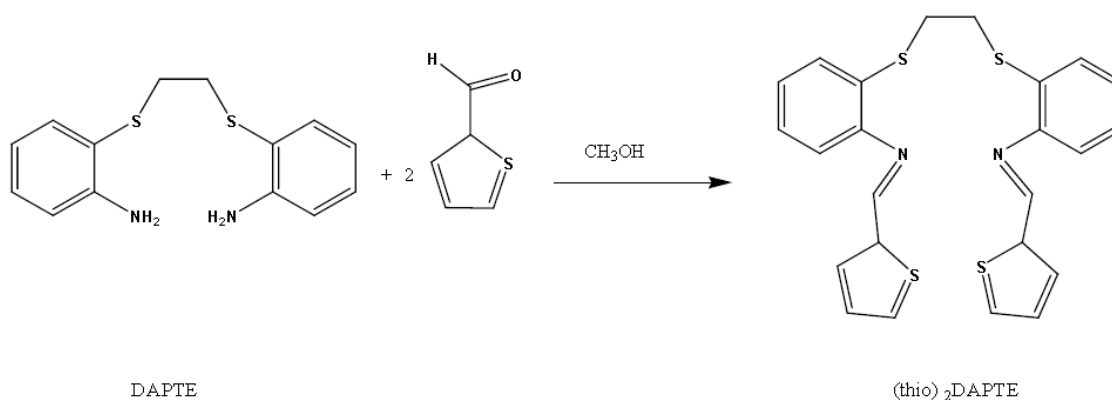
شکل ۱-۲۱ ساختار کمپلکس $[Co(III)(L^2)(L^3)]$



شکل ۱-۲۲ ساختار کمپلکس $[Zn(III)L^1]$

این واکنش در دو شرایط متفاوت (جو اکسیژن و جو بی اثر آرگون) انجام شده است. در جو آرگون اندازه گیری UV انجام شده و جذبی با طول موج ۴۲۵ nm مشاهده شده است، که مربوط به جهش انتقال بار لیگاند به فلز می باشد. در جو اکسیژن دو طول موج متفاوت ۴۴۰ nm و ۴۷۵ nm با شدت برابر بیانگر جهش انتقال بار دو گونه متفاوت به $Co(III)$ می باشد. از آنجایی که طول موج ها در جو اکسیژن نسبت به جو آرگون افزایش یافته، یعنی جذب قوی تری صورت گرفته است. این دلایل حاکی بر حضور یون $Co(III)$ و انتقال بار با شدت بالاتر است [۵۲].

یکی دیگر از واکنش های تراکمی که در آن (۲و۱ - بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان حضور دارد تشکیل باز شیف درشت حلقه (Thio)₂DAPTE در نتیجه واکنش با تیوفن کربالدهید با نسبت مولی یک به دو است. روش تهیه این باز شیف در شکل ۲۲-۱ نشان داده شده است.

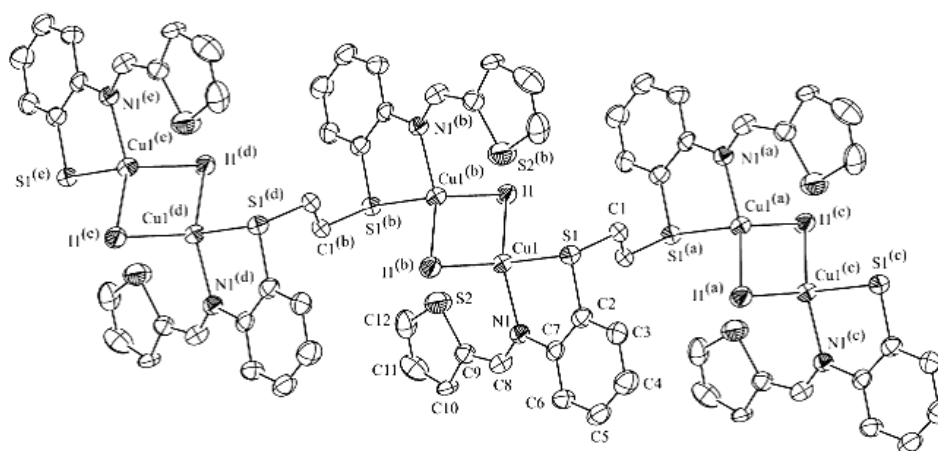


شکل ۱-۲۳ روش تهیه لیگاند باز شیف (Thio)₂DAPTE

لیگاند (Thio)₂DAPTE قابلیت کئوردینه شدن به یون فلزی Cu(I) را دارد. فرمول کلی کمپلکس تشکیل شده $[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\mu\text{-(thio)}_2\text{DAPTE})_n]$ می باشد. ساختار کمپلکس متشکل از لیگاند با Cu(I) یک پلیمر کئوردینه فلزی می باشد.

در سال های اخیر پلیمر های کئوردیناسیون فلزی به دلیل کاربرد گسترده شان در علم مواد مانند کاتالیزور ها و مواد متخلخل شبه زئولیت و لومینسانس مورد توجه بسیاری قرار گرفته اند [۵۳].

کمپلکس های Cu(I) به دلیل ارزان و فراوان بودن و توانایی نشر قوی مانند کمپلکس های d^{10} Au(I) مورد توجه قرار دارند [۵۴]. لیگاند $(thio)_2DAPTE$ در واکنش با Cu(I) به عنوان یک لیگاند بیس-کی لیت پل ساز، بین دو مرکز Cu(I) عمل می کند [۵۳]. ساختار X-ray کمپلکس $(thio)_2DAPTE$ در شکل ۱-۲۳ نشان داده شده است.



شکل ۱- ۲۴ نمای ORTEP کمپلکس پلیمری $[Cu_2(\mu-I)_2(\mu-(thio)_2DAPTE)]_2$

کمپلکس $[Cu_2(\mu-I)_2(\mu-(thio)_2DAPTE)]_n$ به وسیله واکنش Cu(I) و $(thio)_2DAPTE$ با نسبت مولی ۲:۱ در حلال استونیتریل تهیه شده است، این کمپلکس در هوا و در حالت جامد به مدت ۵ هفته پایدار و پایداری آن در حالت محلول بستگی به نوع حلال مورد استفاده دارد. به عنوان مثال در حلال استونیتریل در دمای اتاق به مدت ۲۵ روز و در حلال متانول به مدت ۷ روز و در حلال دی کلرو متان به مدت ۳ روز پایدار است [۵۳].

1-5- معرفی لیگاند های L^1 و L^2 و L^3 و L^4 و L^5

N', N - بیس (۲- نیترو بنزیلیدین)-۱و۲- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان (L^1)^۱

N', N - بیس (۲و۴ دی کلرو بنزیلیدین)-۱و۲- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان (L^2)^۲

N', N - بیس (۲و۶ دی کلرو بنزیلیدین)-۱و۲- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان (L^3)^۳

N', N - بیس (۲- کلرو بنزیلیدین)-۱و۲- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان (L^4)^۴

N', N - بیس (۲- متوکسو بنزیلیدین)-۱و۲- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان (L^5)^۵

با توجه به فعالیتهای ضد باکتریایی و ضد میکروبی کمپلکس های باز شیف مس، در این پروژه از بر همکنش ۱و۲ - بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان با پنج استخلاف مختلف بنزآلدهید لیگاند های باز شیف L^1 و L^2 و L^3 و L^4 و L^5 تهیه گردید و سپس کمپلکس این لیگاندها با یون Cu^+ نیز تهیه شد. شناسایی این پنج لیگاند و کمپلکسهای آن به روش آنالیز عنصری، هدایت سنجی، طیف بینی IR ، 1HMR ، $^{13}CNMR$ ، طیف جرمی و ICP انجام گرفت.

¹ N,N' - bis(2- Nitrobenzylidene)-1,2- bis (2- amino thio phenyl)ethane

² N,N' - bis(2,4-diChlorobenzylidene)-1,2- bis (2- amino thio phenyl)ethane

³ N,N' - bis(2,6-diChlorobenzylidene)-1,2- bis (2- amino thio phenyl)ethane

⁴ N,N' - bis(2- Chlorobenzylidene)-1,2- bis (2- amino thio phenyl)ethane

⁵ N,N' - bis(2- Methoxobenzylidene)-1,2- bis (2- amino thio phenyl)ethane

فصل دوم

بخش تجربی

۲-۱- مقدمه

همانطور که در فصل یک نیز گفته شد ترکیب ۱و۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان یا سیاناکيور می تواند برای تشکیل کیلیت های پایدار بصورت چهار دندانه عمل کرده و با اکثر یونهای واسطه حتی برخی یونهای اصلی کمپلکس پایدار تشکیل دهد. این کمپلکس ها فعالیت های شیمیایی و بیولوژیکی گوناگونی، از جمله به عنوان داروهای ضد سرطان، رفتار کاتالیزوری و خصوصیات فتو کرومیک از خود نشان می دهند [8].

ترکیب ۲-آمینو تیو فنل و مشتقات آن در فرایندهای حفاظت از خوردگی به کار رفته و کمپلکس های آن نیز به عنوان عوامل ضد قارچ، ضدباکتری و ضدسرطان استفاده می شوند. پنج لیگاند با نشانه های L^1, L^2, L^3, L^4, L^5 در این پروژه سنتز و شناسایی شده اند. این لیگاند ها از واکنش تراکمی استخلافهای بنزالدهید با ۲-آمینو تیو فنل و ۱و۲- دی برمواتان ($C_2H_4Br_2$) در حلال اتانول و استونیتریل تهیه شدند.

۲-۲- مواد شیمیایی لازم

۲- آمینو تیو فنل، ۱و۲- دی برمواتان، اورتو- نیترو بنزالدهید، اورتو- متوکسی بنزالدهید، اورتو- کلرو بنزالدهید، ۲و۴- دی کلرو بنزالدهید، ۲و۶- دی کلرو بنزالدهید و فلز سدیم 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 (CH₃OH)، اتانول (C₂H₅OH)، استونیتریل (CH₃CN)، دی کلرو متان (CH₂Cl₂) و 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. از نمونه های جامد قرص یکنواخت و شفاف از مخلوط 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- دستگاه آنالیز عنصری (CHN)

دستگاه بکارگرفته از نوع perkin-elmer مدل ۲۴۰۰ سری II بود.

۲-۴-۳- طیف سنجی ¹HNMR, ¹³CNMR

طیف ¹HNMR, ¹³CNMR با استفاده از دستگاه 300 Uldrashield, Bruker 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.

۲-۴-۴- دستگاه هدایت سنج

دستگاه هدایت سنج مورد استفاده از شرکت Jenway مدل 4020 بود. ثابت سل این دستگاه هر بار با محلول پتاسیم کلرید ۰/۰۱ مولار محاسبه گردید. هدایت یون‌های موجود در محلول میان دو الکترود پلاتین اندازه‌گیری شد. هدایت محلول 0/001 مولار کمپلکس‌ها در حلال DMSO اندازه‌گیری شد.

۲-۴-۴-۱- اندازه‌گیری هدایت یونی

برای اندازه‌گیری هدایت یونی کمپلکس‌های به دست آمده، ابتدا در حلال DMSO یک نمونه ppm ۱۰۰۰ (۰/۰۱ گرم کمپلکس در ۱۰ میلی لیتر حلال) از هر کمپلکس تهیه و سپس به کمک دستگاه کالیبره شده، هدایت مولی آنها اندازه‌گیری شد.

۲-۴-۵- دستگاه طیف سنج جرمی

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) 70 eV

3. Ion source temperature: 230°C
4. Analyzer: Quadrupole
5. Analyzer temperature: 230°C

۲-۴-۶- ICP دستگاه

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

۲-۴-۶-۱- آماده سازی نمونه جهت ICP

ابتدا مقدار ۰/۱ گرم از کمپلکس را در حدود ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ ریخته و در دمای ۷۰ °C به مدت ۱۰ دقیقه قرار می‌دهیم. سپس مقدار ۱۵ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ اضافه کرده و در دمای ۱۰۳ °C به مدت ۱۵ دقیقه حرارت می‌دهیم. محلول حاصل را داخل بالن ژوژه ۵۰ میلی لیتر ریخته و به حجم می‌رسانیم.

۲-۵- تهیه لیگاندها و کمپلکسها

۲-۵-۱- تهیه او۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان

برای تهیه ی او۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان حدود ۰/۲ گرم (۸ mmol) فلز سدیم در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شده و به آن یک گرم (۸ mmol) ۲-آمینو تیو فنل اضافه شد. بالن محتوی این مخلوط در حمام پارافین با دمای ۷۵ °C طی ۲۰ دقیقه رفلکس شد. سپس مقدار ۰/۳۷ میلی لیتر (۴ mmol) دی برمواتان حل شده در ۲ میلی لیتر متانول قطره قطره طی مدت ۱۵ دقیقه به محلول قبلی اضافه و دو

ساعت رفلکس شد. محلول زرد رنگ به ظرف تبخیر منتقل شده و بعد از خارج شدن حلال رسوب حاصل را صاف و با ۲۰۰ میلی لیتر آب شستشو داده شد. این رسوب در اتانول تبلور مجدد و خالص سازی شد.

۲-۶- تهیه لیگاند N', N - بیس (۲-نیترو بنزیدین) - (۱۰-۲) بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L^1)

۰/۲۷۶ گرم (۱ mmol) ۱و۲-بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان را در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل کرده و به آن ۰/۳ گرم (۸ mmol) (نسبت مولی یک به دو)، اورتو- نیترو بنزآلدهید اضافه و یک ساعت رفلکس شد. رسوب زرد رنگ صاف شده و با اتانول شسته و در آون خشک شد. راندمان محصول ۷۸٪ و دمای ذوب آن 172°C تا 174°C بود.

این لیگاند در متانول گرم، اتانول گرم، استون، استونیتریل گرم، کلرو فرم، دی کلرو متان، تترا کلرید کربن، THF، DMF و DMSO محلول ولی در آب نامحلول بود.

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

IR (KBr/ cm^{-1}): 1616, 1561, 1513, 1340, 748, 420

$^1\text{H NMR}$ (DMSO /ppm): 8/77 (s, 2H, HC=N), 8/13 (t, 2H, Ar), 7/87 (t, 2H, Ar) 7/77 (t, 2H, Ar), 7/10-7/34 (m, 8H, Ar), 3/21 (s, 4H, CH_2S)

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO/ppm): 30/20 (CH_2S), 118/275-149/17 (8C, Ar), 156/93 (1C, HC=N)

۲-۶-۱- تهیه ی کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)\text{I}_2]$

0/067 گرم (یک هشتم میلی مول) لیگاند L^1 در ۱۰ میلی لیتر استونیتریل داغ با دمای رفلکس (85°C) حل شد. سپس ۰/۰۴۵ گرم (یک چهارم میلی مول) CuI را به آن اضافه و یک ساعت رفلکس شد، در این شرایط رنگ محلول با اضافه کردن نمک فلزی از زرد به قرمز تغییر رنگ یافت. رسوب قرمز حاصل صاف و با استونیتریل شسته و در آون خشک شد. راندمان ۶۸٪ و دمای ذوب $252-254^\circ\text{C}$ بود. اندازه گیری درصد مس رسوب توسط دستگاه ICP برابر ۱۲/۵٪ بود. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در متانول $\lambda_M = 27/89 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ اندازه گیری شد.

این کمپلکس در DMF و DMSO محلول، در استون، استونیتریل و دی کلرو متان کم محلول و در آب نامحلول است.

طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$ در شکل ۳-۱۰، طیف $^1\text{H NMR}$ در شکل ۳-۱۱ و طیف جرمی آن در شکل ۳-۱۲ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}): 1600, 1558, 1516, 1337, 736, 420

$^1\text{H NMR}$ (DMSO/ppm): 8/99 (s, 2H, HC=N), 8/23 (d, 2H, Ar), 8/09 (d, 2H, Ar),

7/80 (t, 2H, Ar), 7/69 (t, 2H, Ar), 7/38 (d, 2H, Ar), 3/15 (s, 4H, CH_2S)

۷-۲- تهیه لیگاند N', N - بیس (۴و۲ دی کلرو بنزیلیدین)-۲و۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L^2)

۰/۲۷۶ گرم (۱ mmol) ۲و۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان را در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شده و به آن ۰/۳ گرم (۲ mmol) (نسبت مولی یک به دو)، ۲و۴- دی کلرو بنزآلدهید اضافه و پنج ساعت رفلکس شد. رسوب زرد رنگ صاف شده و با اتانول شسته و در آون خشک شد. راندمان محصول ۸۱٪ و دمای ذوب آن 178°C تا 180°C بود.

این لیگاند در متانول گرم، اتانول گرم، استون، استونیتریل گرم، کلرو فرم، دی کلرو متان، تترا کلرید کربن، THF، DMF و DMSO محلول ولی در آب نامحلول بود.

طیف IR لیگاند L² در شکل ۳-۱۵، طیف ¹H NMR در شکل ۳-۱۶، طیف ¹³C NMR در شکل ۳-۱۷ و طیف جرمی آن در شکل ۳-۱۹ آورده شده اند.

IR (KBr/ cm⁻¹): 1612, 1574, 1558, 1040, 720, 684

¹H NMR (DMSO/ ppm): 8/69 (s, 2H, HC=N), 8/12 (d, 2H, Ar), 7/76 (d, 2H, Ar)

7/57 (d, 2H, Ar), 7/15-7/30(m, 8H, Ar), 3/16 (s, 4H, CH₂S)

¹³C NMR (DMSO/ ppm): 31/10 (CH₂S), 117/869-130/196 (8C, Ar), 154/987 (1C,

HC=N)

2-7-1- تهیه کمپلکس [Cu₂(L²)I₂]

۰/۰۷۳ گرم (یک هشتم میلی مول) لیگاند L² در ۱۰ میلی لیتر استونیتریل داغ با دمای رفلکس (۸۵°C) حل شد. سپس ۰/۰۴۵ گرم (یک چهارم میلی مول) CuI را به آن اضافه و ۴۵ دقیقه رفلکس شد، در این شرایط رنگ محلول با اضافه کردن نمک فلزی از زرد به قرمز تغییر رنگ یافت. رسوب قرمز حاصل صاف و با استونیتریل شسته و در آون خشک شد. راندمان ۶۷٪ و دمای ذوب ۲۶۰-۲۵۸°C بود. اندازه گیری درصد مس رسوب توسط دستگاه ICP برابر ۱۲/۸۵٪ بود. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال متانول $\lambda_M = 19/63 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ اندازه گیری شد.

این کمپلکس در DMF و DMSO محلول، در استون، استونیتریل و دی کلرو متان کم محلول و در آب نا-محلول بود.

طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$ در شکل ۳-۲۲، طیف 1H NMR در شکل ۳-۲۳ و طیف جرمی آن در شکل ۳-۲۴ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}): 1587, 1571, 1542, 1043, 720, 675

1H NMR (DMSO/ppm): 8/80 (s, 2H, HC=N), 8/24 (d, 2H, Ar), 7/70 (d, 2H, Ar),

7/36-7/52 (d, 5H, Ar), 3/14 (s, 4H, CH₂S)

۸-۲ تهیه لیگاند N', N - بیس (۲و۶ دی کلرو بنزیلیدین)-۲و۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L³)

۰/۲۷۶ گرم (۱ mmol) ۱و۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان را در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شده و به آن ۰/۳ گرم (۲ mmol) (نسبت مولی دو به یک)، ۲و۶- دی کلرو بنزآلدهید اضافه و سه ساعت رفلکس شد. رسوب زرد رنگ صاف شده و با اتانول شسته و در آون خشک شد. راندمان محصول ۷۷٪ و دمای ذوب آن $^{\circ}C$ ۱۹۰ تا $^{\circ}C$ ۱۹۲ بود.

این لیگاند در متانول گرم، اتانول گرم، استون، استونیتریل گرم، کلرو فرم، دی کلرو متان، تترا کلرید کربن، THF، DMF و DMSO محلول ولی در آب نامحلول بود.

طیف IR لیگاند L³ در شکل ۳-۲۷، طیف 1H NMR در شکل ۳-۲۸ آورده شده اند.

IR (KBr/ cm^{-1}): 1612, 1564, 1036, 755, 690, 420

1H NMR (DMSO/ppm): 8/63 (s, 2H, HC=N), 7/47-7/64 (m, 4H, Ar), 7/19-7/29 (m,

3H, Ar), 7/12 (d, 1H, Ar), 3/14 (s, 4H, CH₂S)

2-8-1- تهیه کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{I}_2]$

0/073 گرم (یک هشتم میلی مول) لیگاند L^3 در 10 میلی لیتر استونیتریل داغ با دمای رفلاکس (85°C) حل شد. سپس 0/045 گرم (یک چهارم میلی مول) CuI را به آن اضافه و یک ساعت رفلاکس شد، در این شرایط رنگ محلول با اضافه کردن نمک فلزی از زرد به قرمز تغییر رنگ یافت. رسوب قرمز حاصل صاف و با استونیتریل شسته و در آون خشک شد. راندمان 76/3٪ و دمای ذوب $251-253^\circ\text{C}$ بود. هدایت مولی محلول 0/001 مولار کمپلکس در حلال متانول $\lambda_M = 20/57 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ اندازه گیری شد.

این کمپلکس در DMF و DMSO محلول، در استون و استونیتریل و دی کلرو متان کم محلول و در آب نامحلول بود.

طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{I}_2]$ در شکل 3-30 آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}): 1600, 1568, 1036, 755, 690, 420

2-9- تهیه لیگاند N', N - بیس (2- کلرو بنزیلیدین) - 2و1 - بیس (2-آمینو تیو فنیل) اتان (L^4)

0/276 گرم (1 mmol) 2و1 - بیس (2-آمینو تیو فنیل) اتان را در 10 میلی لیتر اتانول حل شده و به آن 0/3 گرم (2 mmol) (نسبت مولی یک به دو)، 2و6 - دی کلرو بنزآلدهید اضافه و دو ساعت رفلاکس شد. رسوب زرد رنگ صاف شده و با اتانول شسته و در آون خشک شد. راندمان محصول 75/5٪ و دمای ذوب آن 172°C تا 174°C بود.

این لیگاند در متانول گرم، اتانول گرم، استون، استونیتریل گرم، کلرو فرم، دی کلرو متان، تترا کلرید کربن، THF، DMF و DMSO محلول ولی در آب نامحلول بود.

طیف IR لیگاند L^4 در شکل ۳-۳۲، طیف $^1\text{H NMR}$ در شکل ۳-۳۳ آورده شده اند.

IR (KBr/ cm^{-1}): 1603, 1587, 1558, 1043, 1027, 672, 420

$^1\text{H NMR}$ (DMSO/ppm): 8/74 (s, 2H, HC=N), 8/14 (d, 2H, Ar), 7/85 (d, 2H, Ar),

7/47-7/64 (d, 8H, Ar), 7/16-7/29 (d, 6H, Ar), 3/17 (s, 4H, CH_2S)

۲-۹-۱- تهیه کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{I}_2]$

۰/065 گرم (یک هشتم میلی مول) لیگاند L^4 در ۱۰ میلی لیتر استونیتریل داغ با دمای رفلاکس (85°C) حل شد. سپس ۰/۰۴۵ گرم (یک چهارم میلی مول) CuI را به آن اضافه و یک ساعت رفلاکس شد، در این شرایط رنگ محلول با اضافه کردن نمک فلزی از زرد به قرمز تغییر رنگ یافت. رسوب قرمز حاصل صاف و با استونیتریل شسته و در آون خشک شد. راندمان ۶۳٪ و دمای ذوب $192-194^\circ\text{C}$ بود.

هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال متانول $\lambda_M = 24/34 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ اندازه گیری شد.

این کمپلکس در DMF و DMSO محلول، در استون و استونیتریل و دی کلرو متان کم محلول و در آب نامحلول بود.

طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{I}_2]$ در شکل ۳-۳۵ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}): 1584, 1552, 1043, 1030, 672, 451, 420

2-10- تهیه لیگاند N', N - بیس (2- متوکسو بنزیلیدین) - 21- بیس (2-آمینو تیو فنیل) اتان (L⁵)

0.276 گرم (1 mmol) 21- بیس (2-آمینو تیو فنیل) اتان را در 10 میلی لیتر اتانول حل شده و به آن 0.3 گرم (2 mmol) (نسبت مولی یک به دو)، 2و6- دی کلرو بنزآلدهید اضافه و دوازده ساعت رفلکس شد. رسوب زرد رنگ صاف شده و با اتانول شسته و در آون خشک شد. راندمان محصول 79/2٪ و دمای ذوب آن 168 °C تا 170 °C بود.

این لیگاند در متانول گرم، اتانول گرم، استون، استونیتریل گرم، کلرو فرم، دی کلرو متان، تترا کلرید کربن، THF، DMF و DMSO محلول ولی در آب نامحلول بود.

طیف IR لیگاند L⁵ در شکل 3-38، طیف ¹H NMR در شکل 3-39 و طیف ¹³C NMR در شکل 3-40 آورده شده اند.

IR (KBr/ cm⁻¹): 2912, 1612, 1593, 1558, 1244, 684

¹H NMR (DMSO/ppm): 8/71 (s, 2H, HC=N), 7/99 (d, 2H, Ar), 7/51 (d, 2H, Ar), 7/13-7/27 (d, 5H, Ar), 7/02-7/06 (d, 5H, Ar), 3/86 (s, 6H, O-CH₃), 3/14 (s, 4H, CH₂S)

¹³C NMR (DMSO/ ppm): 30/11 (CH₂S), 55/73 (O-CH₃), 112/041-155/501 (8C, Ar), 159/301 (1C, HC=N)

2-10-1- تهیه کمپلکس [Cu₂(L⁵)I₂]

۰/۰۶۴ گرم (یک هشتم میلی مول) لیگاند L^5 در ۱۰ میلی لیتر استونیتریل داغ با دمای رفلکس (85°C) حل شد. سپس ۰/۰۴۵ گرم (یک چهارم میلی مول) CuI را به آن اضافه و یک ساعت رفلکس شد، در این شرایط رنگ محلول با اضافه کردن نمک فلزی از زرد به قرمز تغییر رنگ یافت. رسوب قرمز حاصل صاف و با استونیتریل شسته و در آون خشک شد. راندمان ۶۴٪ و دمای ذوب $216-218^\circ\text{C}$ بود.

هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال متانول $\lambda_M = 25/14 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ اندازه گیری شد.

این کمپلکس در DMF و DMSO محلول، در استون و استونیتریل و دی کلرو متان کم محلول و در آب نامحلول بود.

طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$ در شکل ۳-۴ آورده شده است.

IR ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$): 2928, 1593, 1578, 1564, 1248, 680

فصل سوم

بحث و نتایج

در بخش های قبلی گفته شد که 1 و 2- بیس (2-آمینو تیو فنیل) اتان به عنوان یک کی لیت ساز چهار دندانه با یون های عناصر واسطه نظیر Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu و Zn کمپلکس تشکیل می دهد و این کمپلکس ها فعالیت بیولوژیکی و شیمیایی از خود نشان می دهند [47].

همچنین 2-آمینو تیو فنل و مشتقات آن در فرایندهای ممانعت از خوردگی و کمپلکسهای این ترکیبات به عنوان ضد سرطان، ضد قارچ و ضد باکتری به کار می روند [16 و 17].

لیگاندهای بزرگ و حفره ای که از واکنش آلدئیدها با 2-آمینو تیو فنل و 1 و 2- 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 کار روند [30].

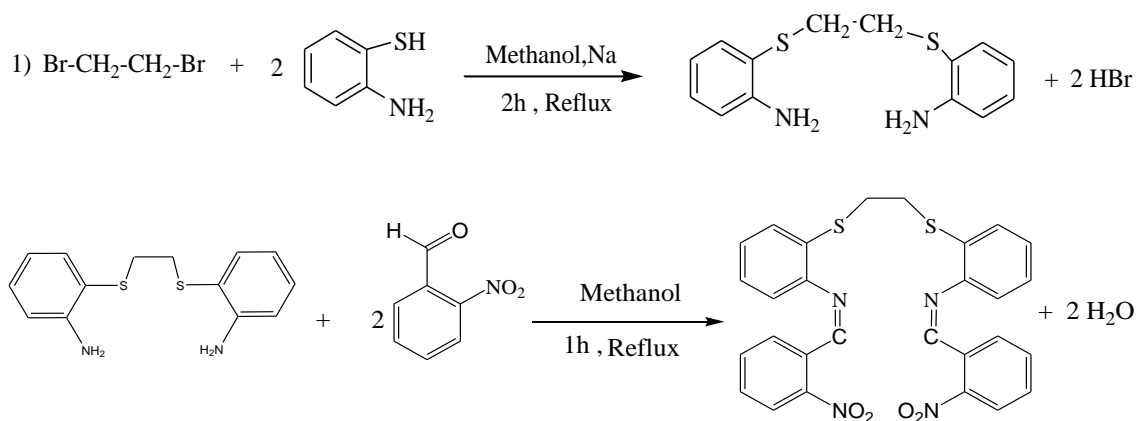
در این پروژه پنج لیگاند جدید L^1, L^2, L^3, L^4, L^5 و کمپلکسهای آنها با یون فلزی Cu(I) تهیه و شناسایی شدند. پس از تهیه این ترکیبات، ویژگی های ساختاری آنها نظیر طیف بینی IR, $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ ، طیف جرمی، آنالیز عنصری (CHN) و ICP مورد بررسی قرار گرفته اند. یکی از خواص متمایز این نوع لیگاندها، قدرت الکترون دهی آنهاست، لیگاندهای L^1, L^2, L^3, L^4, L^5 به صورت چهار دندانه عمل کرده، از سوی اتم های N و S با یون فلزی پیوند داتیو می دهند.

3-1- بررسی و شناسایی N, N' - بیس (2- نیترو بنزیلیدین) - (1 و 2) - بیس (2) -

آمینو تیو فنیل) اتان (L^1)

۳-۱-۱- واکنش تهیه لیگاند L^1

لیگاند L^1 از واکنش سه جزء ۱ و ۲- دی برمواتان ($C_2H_4Br_2$)، ۲-آمینو تیوفنل (C_6H_7NS) و اورتو نیترو بنزالدهید ($C_7H_5O_3N$) با نسبت مولی ۱:۲:۲ در حلال استونیتریل طبق واکنش دو مرحله‌ای زیر تهیه می‌شود (شکل ۳-۱):

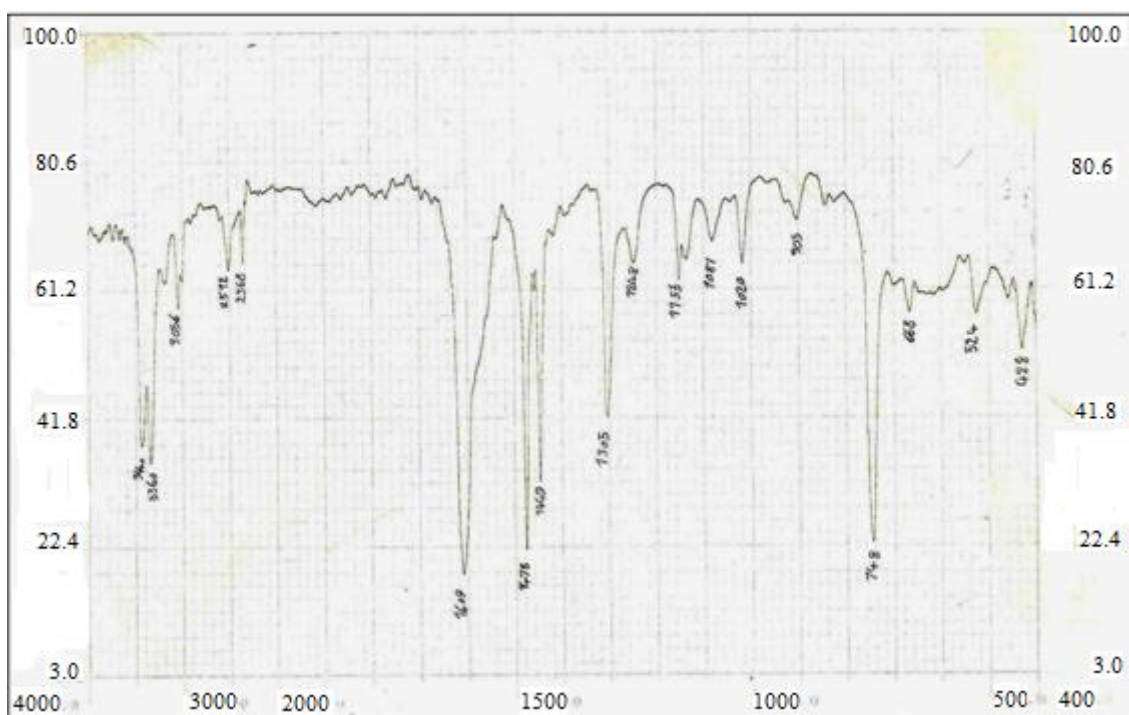
شکل ۳-۱ مراحل واکنش تهیه لیگاند L^1

مرحله اول یک واکنش جانشینی هسته دوستی است که طی آن دو گروه تیوفنل از دو سو 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-آمینو تیوفنل به آلکیل متصل می‌شود). مرحله دوم شامل واکنش دو مول آلدهید با یک مول ترکیب دی آمین است که با حذف دو مولکول آب محصول یعنی همان لیگاند L^1 بدست می‌آید.

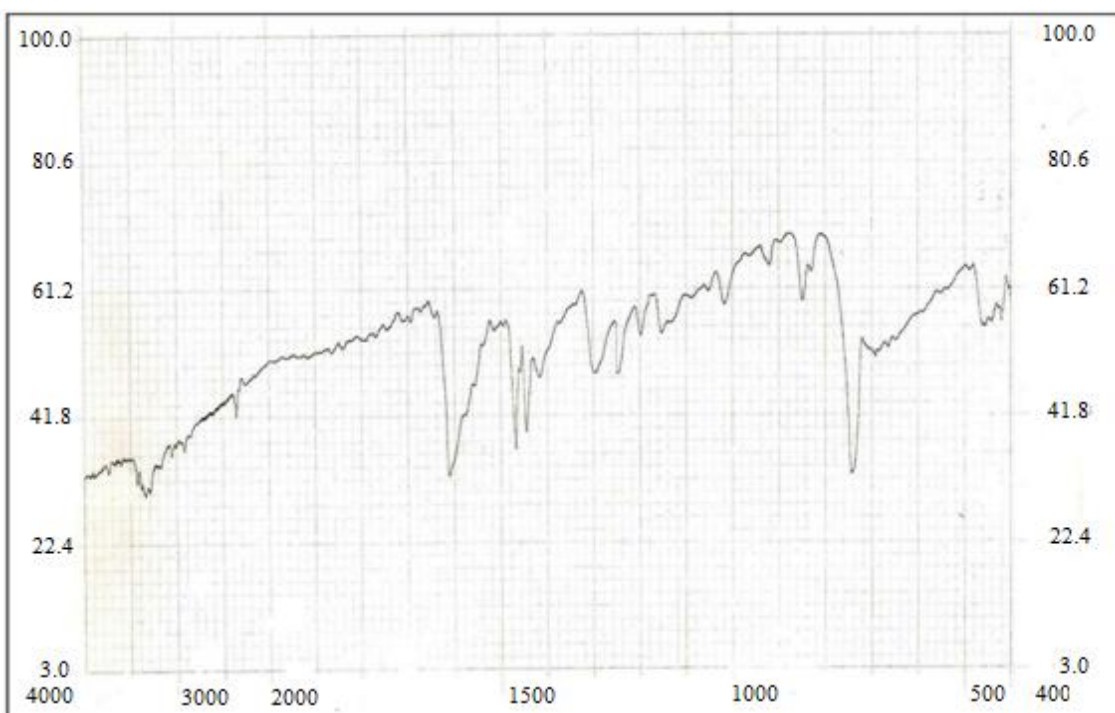
از مقایسه طیف IR ماده واسطه تشکیل شده از مرحله اول یعنی ۱ و ۲- بیس(۲-آمینو تیوفنیل) اتان با طیف IR ۲-آمینو تیوفنل، وجود آن تایید شد (شکل ۳-۲). عدم وجود نوار 2500 cm^{-1} در طیف ماده

واسطه نشان از تشکیل پیوند C-S و حذف پروتون گروه تیو فنل است. از طرفی نوار جذبی دو قلو در 3320 و 3385 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی NH_2 می باشد. همین طور نوار جذبی در 745 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی پیوند C-S است [55].

(الف)



(ب)



شکل ۲-۳ طیف IR مربوط به الف) ۲-آمینو تیو فنل و ب) ۲,۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان

۳-۱-۲- شواهد تشکیل لیگاند L^1

لیگاند L^1 به دست آمده به وسیله آنالیز عنصری، طیف‌بینی IR، 1H NMR، ^{13}C NMR و آنالیز جرمی مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. برخی خواص فیزیکی لیگاند L^1 با مواد اولیه آن کاملاً متفاوت بوده است. مثلاً دمای ذوب لیگاند L^1 برابر $170^\circ C$ تا $172^\circ C$ ، درحالیکه دمای ذوب ۲,۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان برابر $75^\circ C$ و دمای ذوب ۲-آمینو تیو فنل $27^\circ C$ است. ۲,۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان و لیگاند L^1 در آب حل نمی‌شود. در ضمن ۲,۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان رسوب سفید رنگ ولی لیگاند L^1 رسوب زرد رنگ است.

۳-۱-۲-۱- آنالیز عنصری لیگاند L^1

نتایج حاصل از آنالیز عنصری لیگاند L^1 در جدول ۱-۳ آورده شده است.

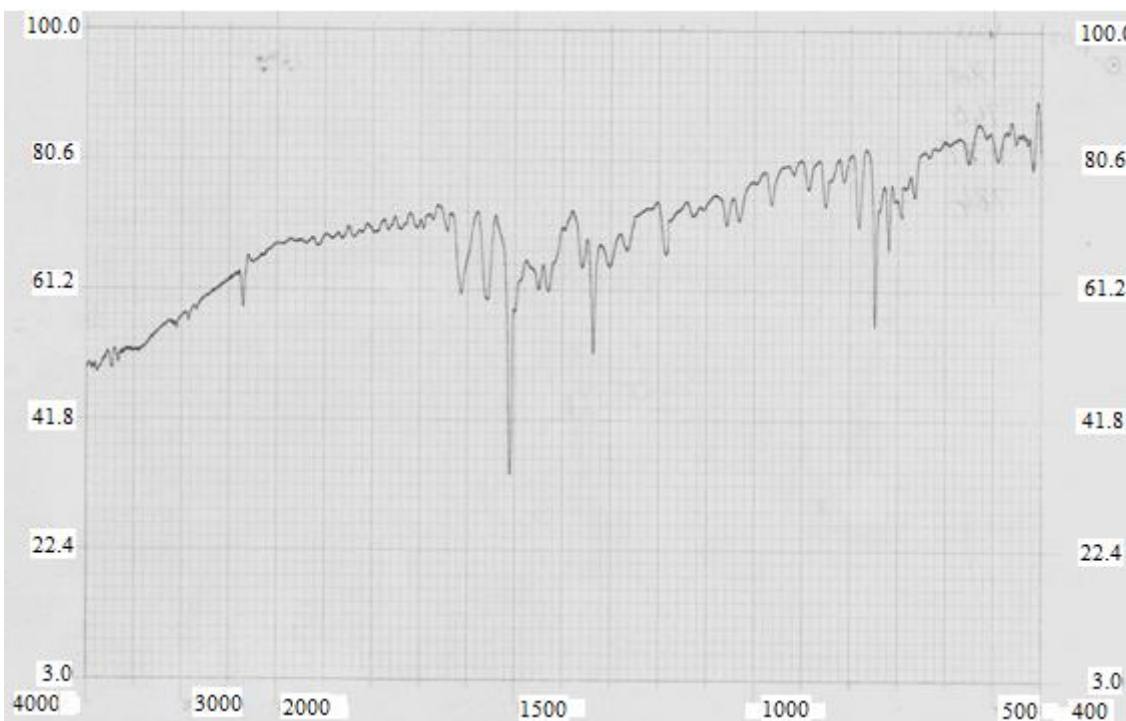
جدول ۱-۳ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^1

درصد وزنی	C	H	N
مقدار اندازه گیری شده	۶۱/۱۶	۳/۸۸	۱۰/۲۱
مقدار محاسبه شده	۶۱/۹۹	۴/۰۵	۱۰/۳۳

با توجه به مقادیر جدول ۱-۳ معلوم شده که مقادیر اندازه گیری شده به وسیله آزمایش آنالیز عنصری به داده های محاسباتی نزدیک است بنابراین فرمول مولکولی لیگاند را می توان به صورت، $C_{28}H_{22}N_4O_4S_2$ در نظر گرفت.

۳-۱-۲-۲- بررسی طیف IR لیگاند L^1

طیف IR لیگاند L^1 در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. نواری در نواحی 3200 الی 3400 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی N-H مشاهده نشده است [56]. نوار جذبی 1616 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمنی است [57]. نوارهای جذبی در نواحی 1340 و 1558 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی متقارن و نامتقارن $Ar-NO_2$ می باشد [58]. سرانجام نوار جذبی در 750 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی $-S-CH_2$ گروه تیوفنوکی موجود در لیگاند L^1 است [57].



شکل ۳-۳ طیف IR لیگاند L¹

3-1-2-3- طیف ¹HNMR و ¹³CNMR لیگاند L¹

ساختار لیگاندها نظیر L¹ به وسیله داده های طیف ¹HNMR و ¹³CNMR ثبت شده در DMSO-d₆ تأیید شده است. نوارهای مربوط به پروتونها بر اساس اندرکنش اسپین-اسپین و مقایسه آنها با منابع نسبت داده شده اند [۵۹ و ۶۰].

طیف ¹HNMR لیگاند L¹ در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. انواع پروتونهای موجود در لیگاند L¹ در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. نوار یکتایی در ناحیه ۸/۷۷ ppm مربوط به پروتونهای ایمینی -CH=N- است [53]. پروتونهای آروماتیک به دو دسته تقسیم می‌شوند:

پروتونهای حلقه ۲- نیترو بنزآلدهید با کمبود الکترون در میدان پایین تر در مقابل پروتونهای حلقه ۲- آمینو تیو فنیل غنی از الکترون در میدان بالاتر ظاهر شده اند. به این ترتیب دو نوار سه تایی در نواحی

۸/۱۳ و ۷/۸۷ ppm و یک نوار دو تایی در ۷/۷۸ ppm در میدان پایین تر مربوط به پروتونهای حلقه ۲- نیترو بنزآلدهید است.

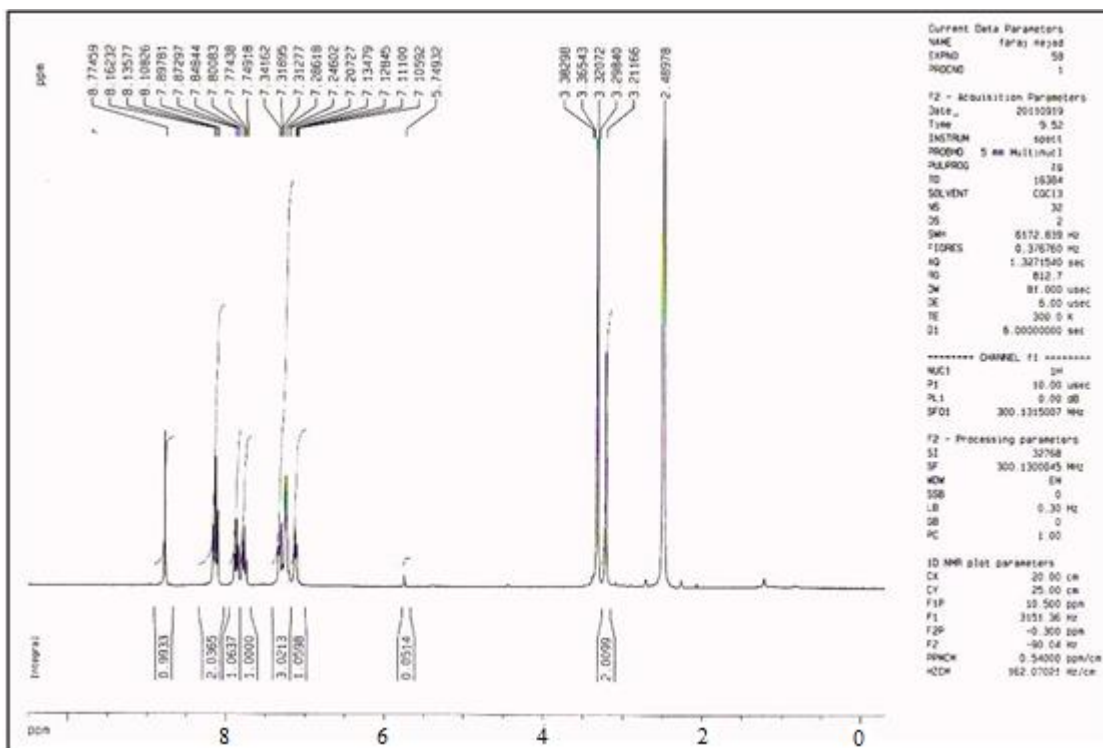
نوار اولی مربوط به پروتونهای He و He'، نوار دوم مربوط به پروتونهای Hf و Hf' و Hg و Hg' و نوار سوم مربوط به پروتونهای Hh و Hh' حلقه ۲- نیترو بنزآلدهید است. پروتونهای He و He' حلقه ۲- نیترو بنزآلدهید به خاطر قرار گرفتن در موقعیت مجاور گروه کشنده نیترو در میدان پایین تری یعنی ۸/۱۳ ppm نسبت به سایر پروتونهای این حلقه ظاهر شده اند.

از آن سو پروتونهای حلقه ۲- آمینو تیو فنیل در میدان بالاتری یعنی دو نوار سه تایی در نواحی ۷/۳۴ و ۷/۲۴ ppm و یک نوار دو تایی در ۷/۱۱ ppm ظاهر شده اند. نوار اولی مربوط به پروتونهای Ha و Ha'، نوار دوم مربوط به پروتونهای Hb و Hb' و Hc و Hc' و نوار آخری مربوط به پروتونهای Hd و Hd' حلقه ۲- آمینو تیو فنیل است.

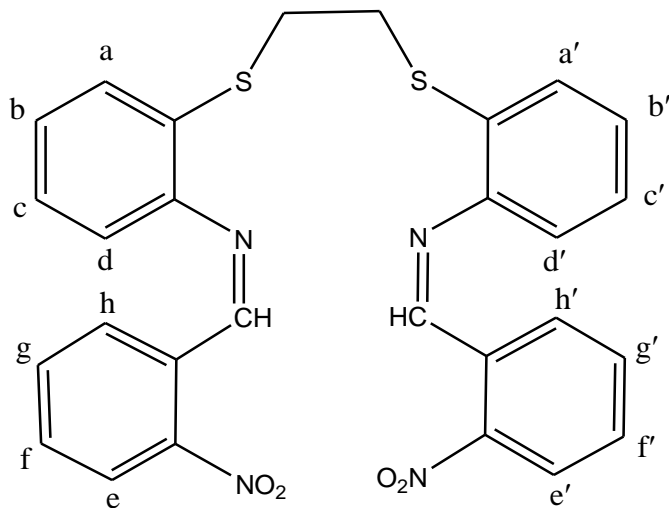
پروتونهای Ha و Ha' حلقه ۲- آمینو تیو فنیل در مجاور اتم گوگرد دهنده الکترونی در میدان پایین تری یعنی ۷/۳۴ ppm نسبت به پروتونهای Hd و Hd' حلقه در موقعیت نزدیک گروه کشنده الکترونی در میدان بالاتری یعنی ۷/۱۱ ppm ظاهر شده اند. سرانجام نوار یکتایی در ناحیه ۳/۲۱ ppm مربوط به دو گروه متیلن هم ارز متصل به گوگرد تیو فنوکسی یعنی -SCH₂CH₂S- است [53].

طیف ¹³CNMR لیگاند L¹ در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می کنید ۱۴ نوع کربن در طیف ¹³CNMR مشاهده می شود که با ۱۴ نوع کربن موجود در لیگاند مطابقت دارد. نوار ۳۰/۲۰ ppm در طیف ¹³CNMR لیگاند L¹ مربوط به اتمهای کربن گروههای CH₂S است.

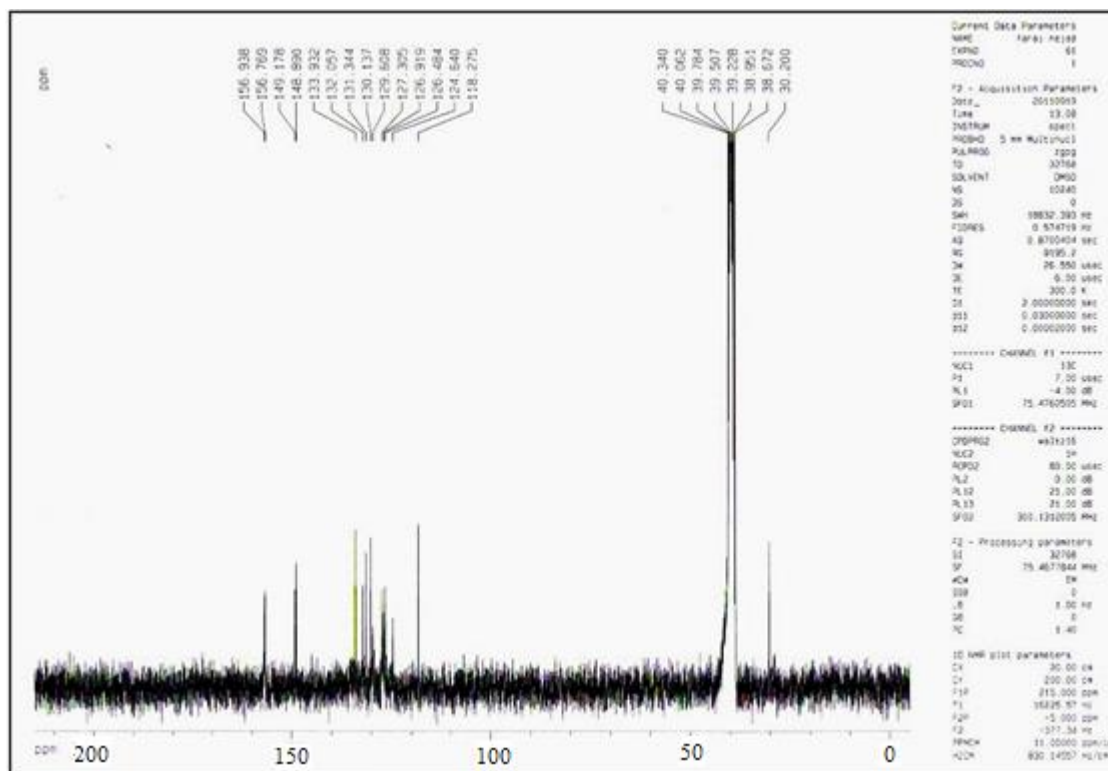
نوارهای موجود در فواصل ۱۱۸/۲۷ ppm الی ۱۴۹/۱۷ ppm مربوط به دوازده اتم کربن حلقه های آروماتیک ۲- آمینو تیو فنیل و ۲- نیترو بنزآلدهید است [61]. نوار ۱۵۶/۹۳ ppm مربوط به اتمهای کربن (C=N) گروه ایمینی می باشد [62].



شکل ۳-۴ طیف ^1H NMR لیگاند L^1



شکل ۳-۵ انواع پروتون ها در لیگاند L^1

شکل ۳-۶ طیف ^{13}C NMR لیگاند L^1 ۳-۱-۲-۴- طیف جرمی لیگاند L^1

طیف سنجی جرمی یکی دیگر از تکنیک های شناسایی برای ترکیبات آلی است که توسط آن می توان جرم مولی ترکیب و فرمول مولکولی آن را تا حدودی تعیین کرد [63].

طیف جرمی لیگاند L^1 در شکل ۳-۷ و الگوی شکسته شدن آن در شکل ۳-۸ نشان داده شده است.

آخرین نوار در ناحیه $\frac{m}{z}$ ۵۴۲ مربوط به جرم M می باشد که با جرم مولی لیگاند مطابقت می کند. یون

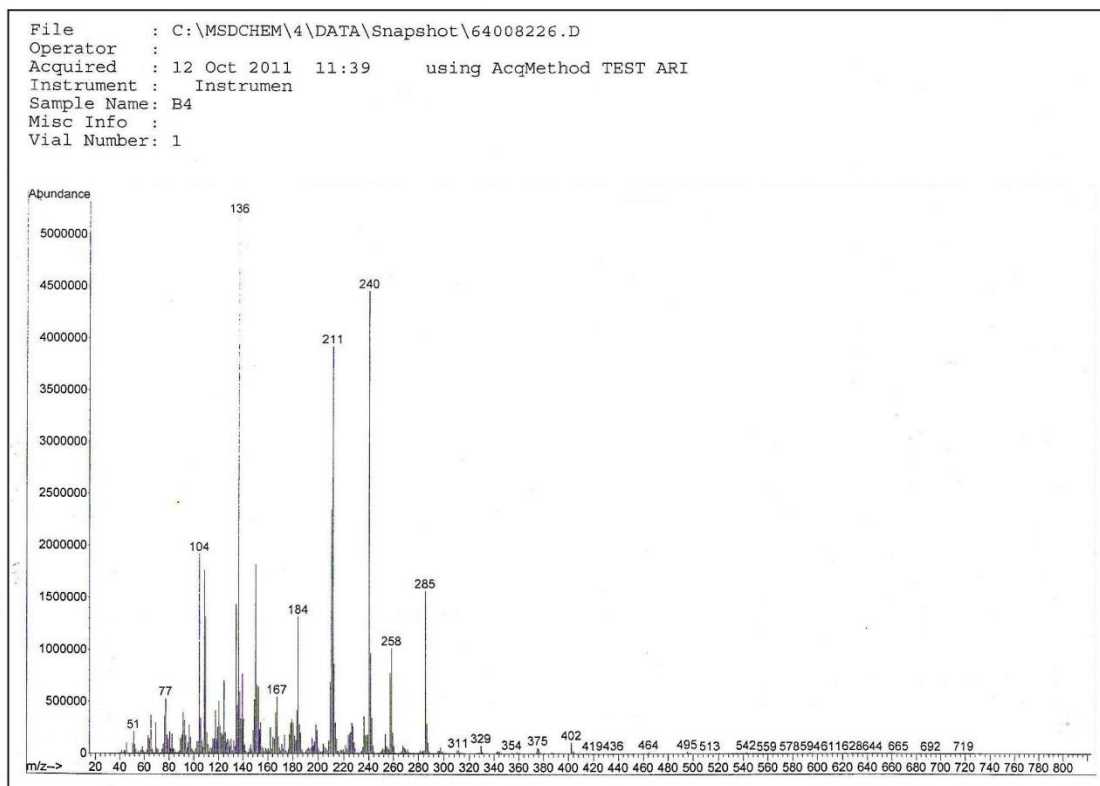
مولکولی مادر با از دست دادن یکی از استخلاف های اورتو نیترو بنزآلدهید و شکسته شدن پیوند N-O

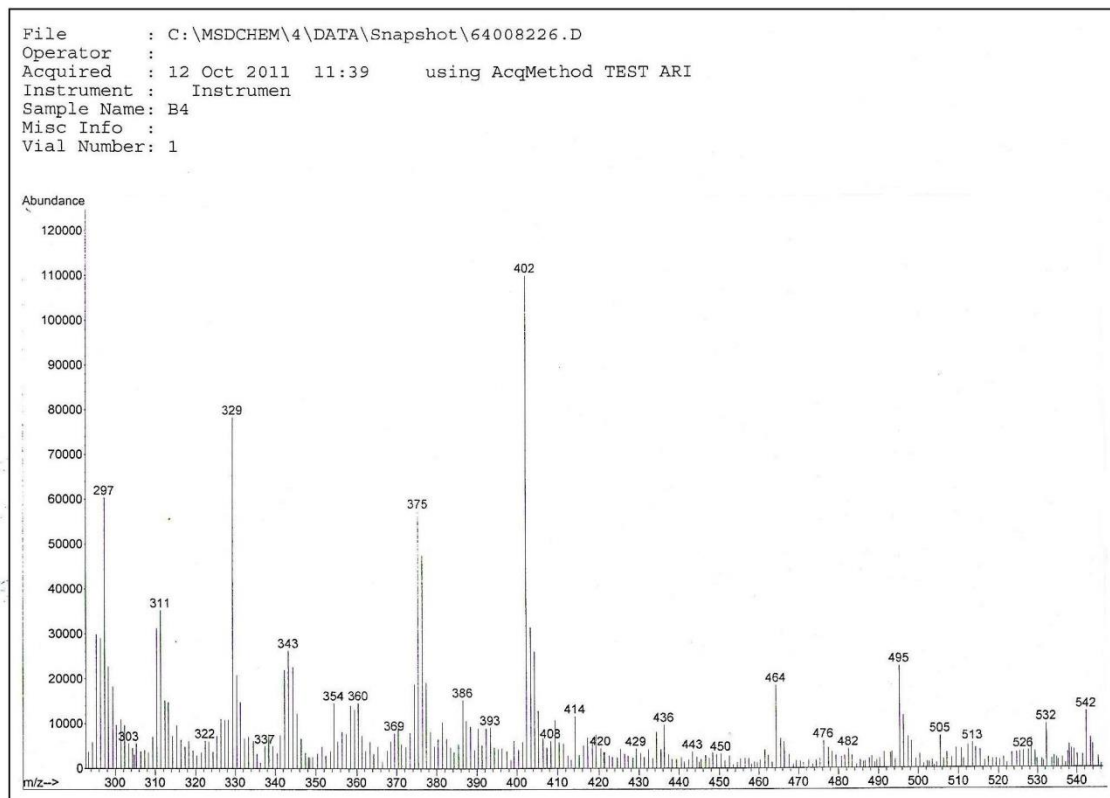
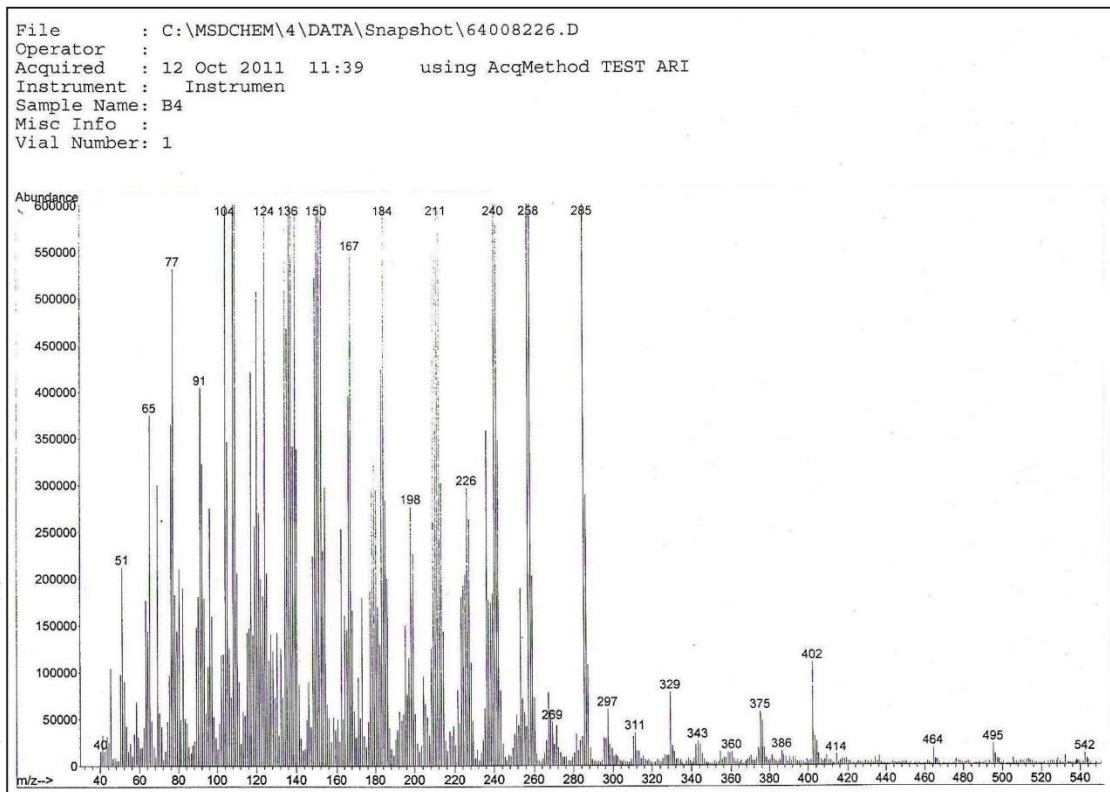
استخلاف دیگر به جرم $\frac{m}{z}$ ۴۰۳ و با از دست دادن کامل استخلاف دیگر به جرم $\frac{m}{z}$ ۲۸۵ تبدیل می-

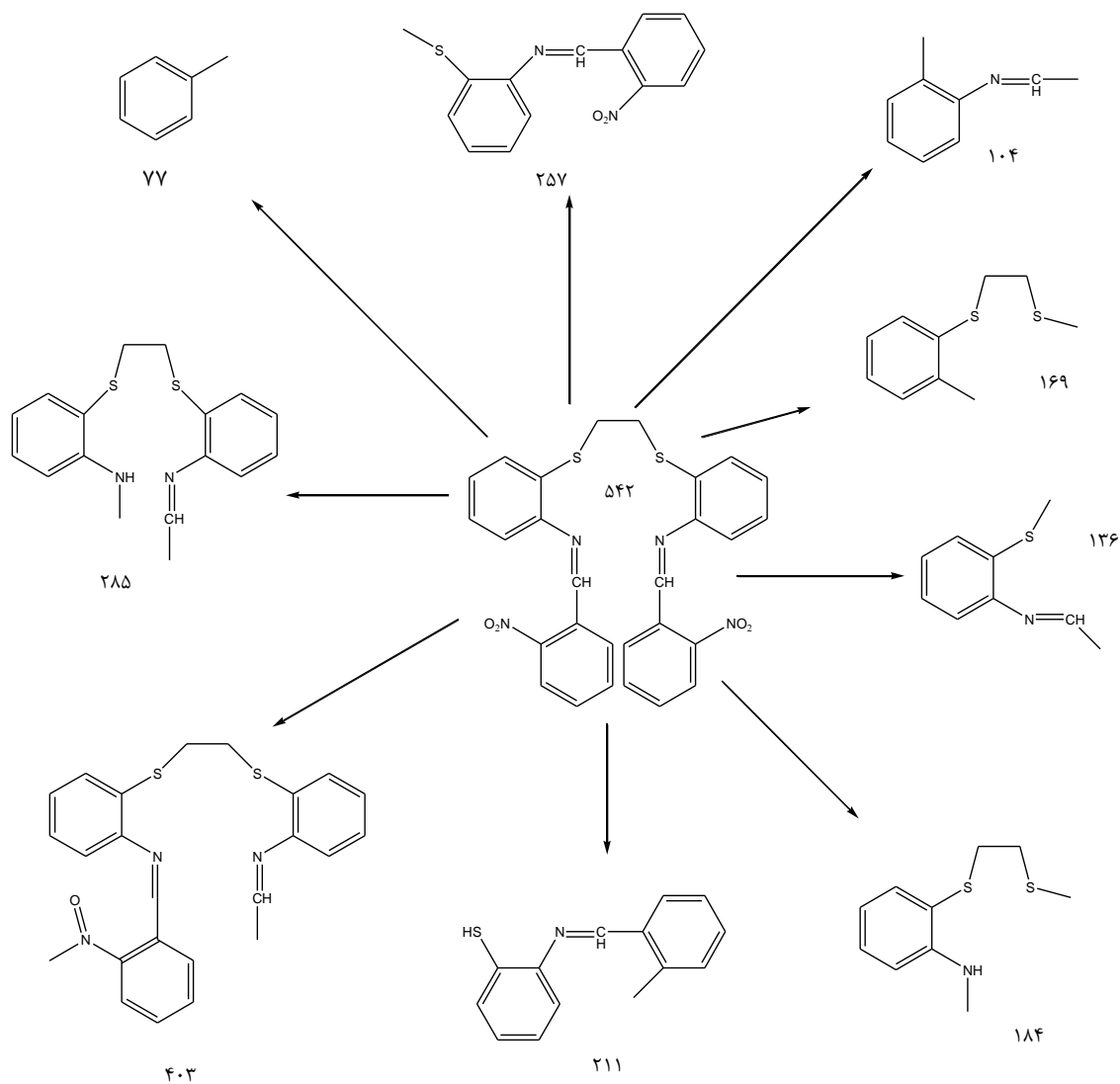
شود. از طرفی دیگر جرم مربوط به $\frac{m}{z}$ ۲۵۷ مربوط به نیمی از ساختار است که یک کربن اضافی دارد.

پیش ماده ۲۱- بیس (آمینو تیو فنیل) اتان دارای جرم $\frac{m}{z}$ ۲۷۶ می باشد که در مرحله بعد با دو تکه

شدن آن به یون $136 \frac{m}{z}$ و مرحله بعدی با از دست دادن S به یون با جرم $104 \frac{m}{z}$ می‌رسد که جرم ۱۳۶ بالاترین درصد فراوانی را در بین یونهای ایجاد شده دارد. وجود یونهای دیگر در طیف جرمی به خوبی الگوی شکافتگی مولکول مادر که همان لیگاند است را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر شکسته شدن یونها در طیف جرمی یکبار دیگر وجود لیگاند L^1 را به اثبات می‌رساند.



شکل 7-3 طیف جرمی لیگاند L^1



شکل ۳-۸ الگوی شکسته شدن طیف جرمی لیگاند L^1

۳-۲- بررسی و شناسایی کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$

از واکنش لیگاند L^1 ($C_{28}H_{22}N_4O_4S_2$) با مس(I) یدید (CuI) با نسبت مولی یک به دو، کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$ حاصل می‌شود. این کمپلکس به وسیله آنالیز عنصری، طیف‌بینی IR، 1H NMR، جرمی هدایت سنجی و ICP مورد شناسایی قرار گرفت.

۳-۲-۱- داده های ICP کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)\text{I}_2]$

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

جدول ۳-۲ داده های ICP کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)\text{I}_2]$

Cu	درصد وزنی
۱۲/۵۰	مقدار اندازه گیری شده
۱۳/۶۰	مقدار محاسبه شده

۳-۲-۲- آنالیز عنصری کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)\text{I}_2]$

نتایج حاصل از آنالیز عنصری کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)\text{I}_2]$ در جدول ۳-۳ آورده شده است.

جدول ۳-۳ داده های آنالیز عنصری کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)\text{I}_2]$

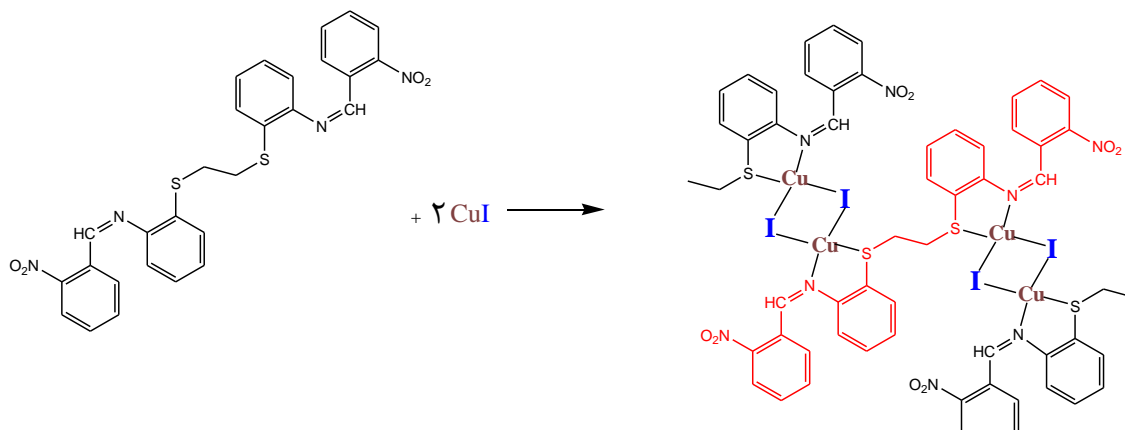
درصد وزنی	C	H	N
مقدار اندازه گیری شده	36/55	2/13	6/01
مقدار محاسبه شده	36/40	2/38	5/85

۳-۲-۳- هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)\text{I}_2]$

با اندازه گیری هدایت مولی کمپلکس ها در محلول می توان به تعداد یون های موجود در محلول پی برده، سپس فرمول ترکیب را تعیین کرد. به عبارت بهتر یون هایی که در قشر کئوردیناسیون 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 $1\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}\text{ }\Omega^{-1}$ محاسبه شد. سپس محلول‌هایی از کمپلکس با غلظت 0.001 M تهیه کرده، توسط دستگاه هدایت‌سنج، هدایت آنها (I) اندازه‌گیری شد و با استفاده از رابطه $\kappa = \frac{l}{c}$ هدایت مخصوص کمپلکس‌ها (κ) محاسبه می‌شود. سرانجام از رابطه $\lambda_M = \frac{1000k}{M}$ هدایت مولی کمپلکس‌ها (λ_M) محاسبه می‌شود. از مقایسه هدایت مولی می‌توان تعداد یون‌ها را حدس زده، درباره مشارکت یونهای یدید در ساختار کمپلکس اظهار نظر کرد.

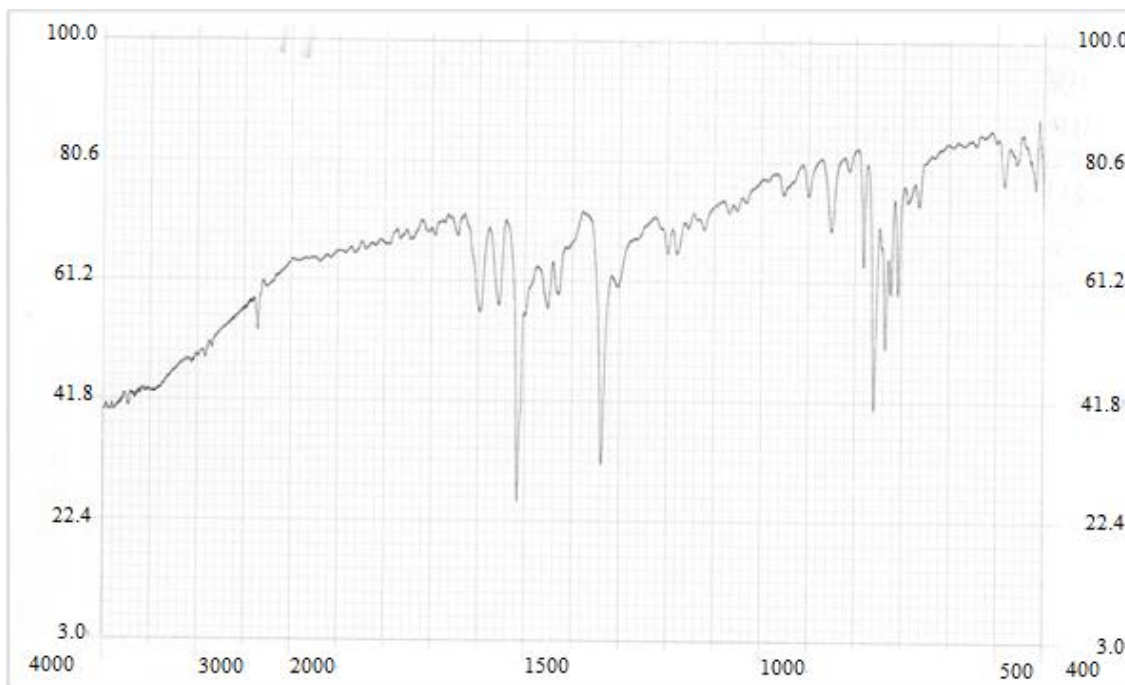
هدایت مولی محلول 0.001 M کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)\text{I}_2]$ ، $27/89\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ بدست آمد که نشان دهنده رفتار غیر یونی ترکیب است یون یدید در قشر کئوردیناسیون داخلی یون فلز مس قرار دارد. بنابراین، نتایج حاصل از اندازه‌گیری ICP نسبت لیگاند به فلز را ۱ به ۲ بر خلاف انتظار ۱ به ۱ یا ۲ به ۱ نشان می‌دهد، بدین معنی که به ازای یک لیگاند درشت حلقه دو یون فلزی مس وجود دارد. از طرفی برخی عناصر تشکیل دهنده کمپلکس بر اساس آنالیز عنصری با فرمول تجربی پیشنهادی $\text{Cu}_2\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{I}_2$ مطابقت می‌کند. داده‌های هدایت سنجی کمپلکس در حلال DMSO نشان از یک ترکیب غیر یونی را می‌دهد. به این ترتیب پیشنهاد می‌شود که لیگاند چهار دندانه L^1 به صورت دو گروه دو دندانه مستقل عمل کرده به طوری که هر گروه دو دندانه از سوی اتم گوگرد تیوفنوکسی و اتم نیتروژن آزومتین حلقه بنزن به یون Cu^+ متصل می‌شود و جهت رعایت ساختار چهار وجهی در اطراف هر یون فلزی دو یون یدید نیاز است که همزمان به دو یون Cu^+ متصل گردد. پس هر یون I^- همزمان به دو یون Cu^+ متصل گردیده و پیوند پل سه مرکزی دو الکترونی ایجاد می‌کند. داده‌های هدایت سنجی کمپلکس نیز اتصال I^- در قشر کئوردیناسیون داخلی را تأیید می‌کند. ساختار پیشنهادی کمپلکس به همراه واکنش تهیه آن در شکل ۳-۹ نشان داده شده است.



شکل ۳-۹ واکنش تهیه کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$

۳-۲-۴- طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$

طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$ در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمینی از 1616 cm^{-1} در لیگاند به 1600 cm^{-1} در کمپلکس جا به جا شده است که نشانه اتصال کئوردینه نیتروژن آزومتین به یون فلزی مس است. نوارهای جذبی در ناحیه 1340 cm^{-1} و 1558 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی متقارن و نامتقارن $Ar-NO_2$ می باشد که بدون تغییر در همان محل قبلی مشاهده شده است. نوار جذبی در 761 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی $-S-CH_2$ گروه تیوفنوکی است که نسبت به لیگاند (750 cm^{-1}) حدود 11 cm^{-1} به فرکانس بالاتر جا به جا شده است. این تغییر فرکانس دلیلی بر اتصال اتم گوگرد تیوفنوکی به یون فلزی مس است [64]. سرانجام وجود یک نوار جذبی جدید در ناحیه 480 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی اتصال Cu-N در کمپلکس است [65].



شکل ۳-۱۰ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$

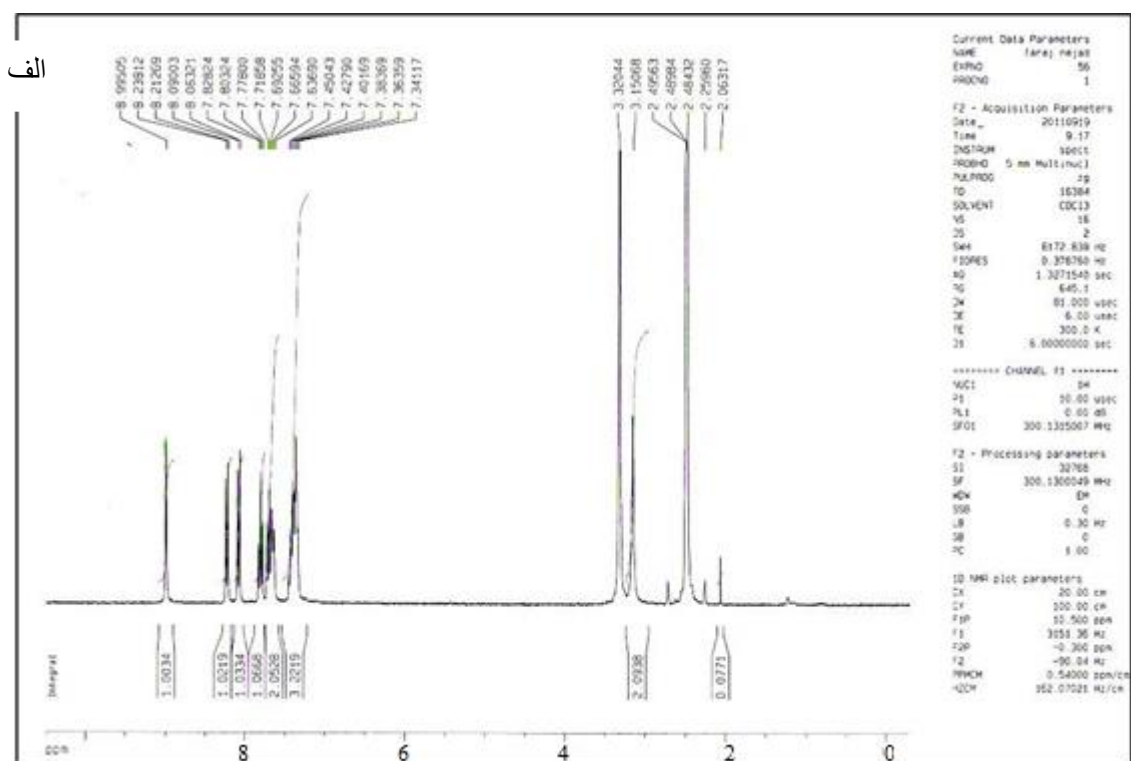
۳-۲-۵- طیف 1H NMR کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$

طیف 1H NMR کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$ ثبت گردیده و در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است. ثبت طیف NMR کمپلکس نشان می‌دهد که کمپلکس دیامغناطیس است و مس به صورت Cu(I) در کمپلکس وجود دارد.

دو نوار سه تایی در ۸/۲۱ و ۷/۸۲ ppm و یک نوار دو تایی در ۷/۷۱ ppm مربوط به پروتونهای حلقه ۲- نیترو بنزآلدهید است. نوار اولی مربوط به پروتونهای He و He'، نوار دوم مربوط به پروتونهای هم ارز Hf و Hf'، و Hg و Hg' و نوار سوم مربوط به پروتونهای Hh و Hh' حلقه ۲- نیترو بنزآلدهید است.

دو نوار سه تایی در ۷/۶۶ و ۷/۴۲ ppm و یک نوار دوتایی در ۷/۳۶ ppm مربوط به پروتونهای حلقه ۲- آمینو تیوفنیل است. نوار اولی مربوط به پروتونهای Ha و Ha'، نوار دوم مربوط به پروتونهای هم ارز Hb و Hb'، و Hc و Hc' و نوار آخر مربوط به پروتونهای Hd و Hd' در حلقه ۲- آمینو تیوفنیل است. به خاطر

ایجاد پیوند کئوردینه از سوی اتمهای گوگرد و نیتروژن متصل به حلقه با یون فلز مس جا به جایی شیمیایی پروتونهای حلقه ۲-آمینو تیوفنیل در میدان بالاتری ظاهر شده اند. سرانجام نوار یکتایی در ناحیه ppm ۳/۳۲ مربوط به گروه متیلن متصل به S یعنی CH₂-S است که بخاطر کئوردینه شدن از سوی اتم گوگرد، این نوار در میدان بالاتری نسبت به لیگاند یعنی ppm ۳/۳۸ ظاهر شده است.

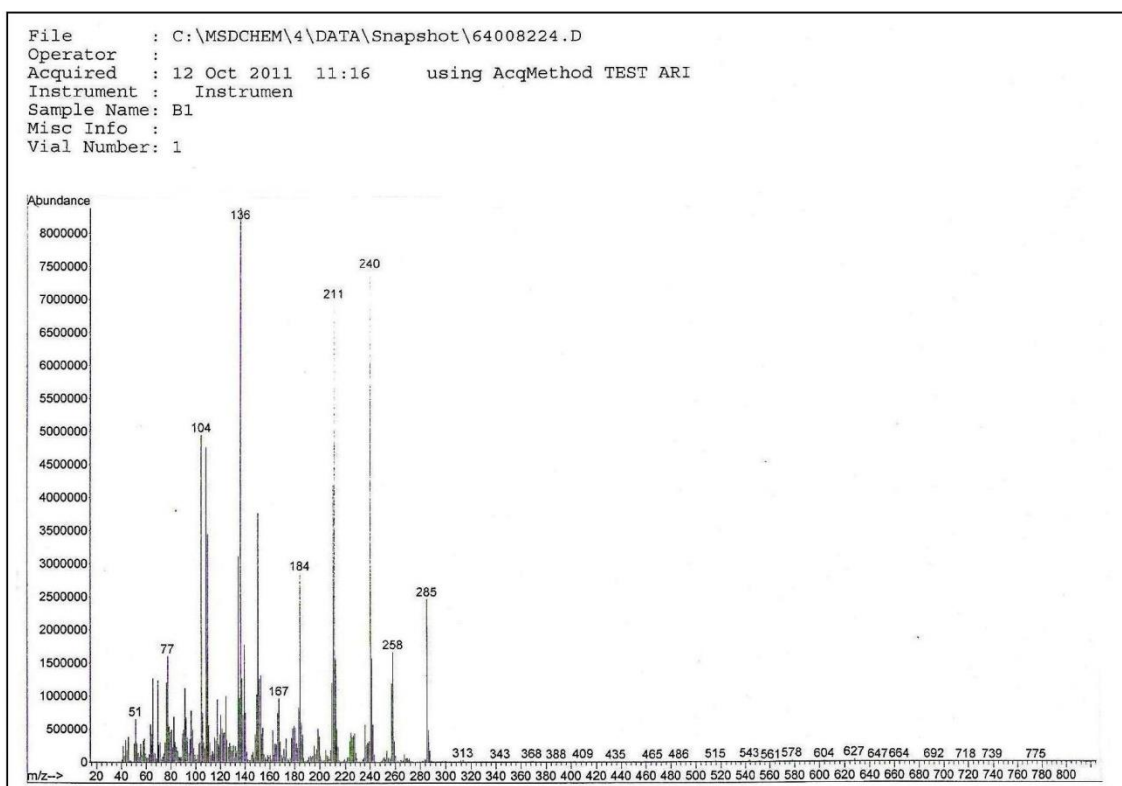


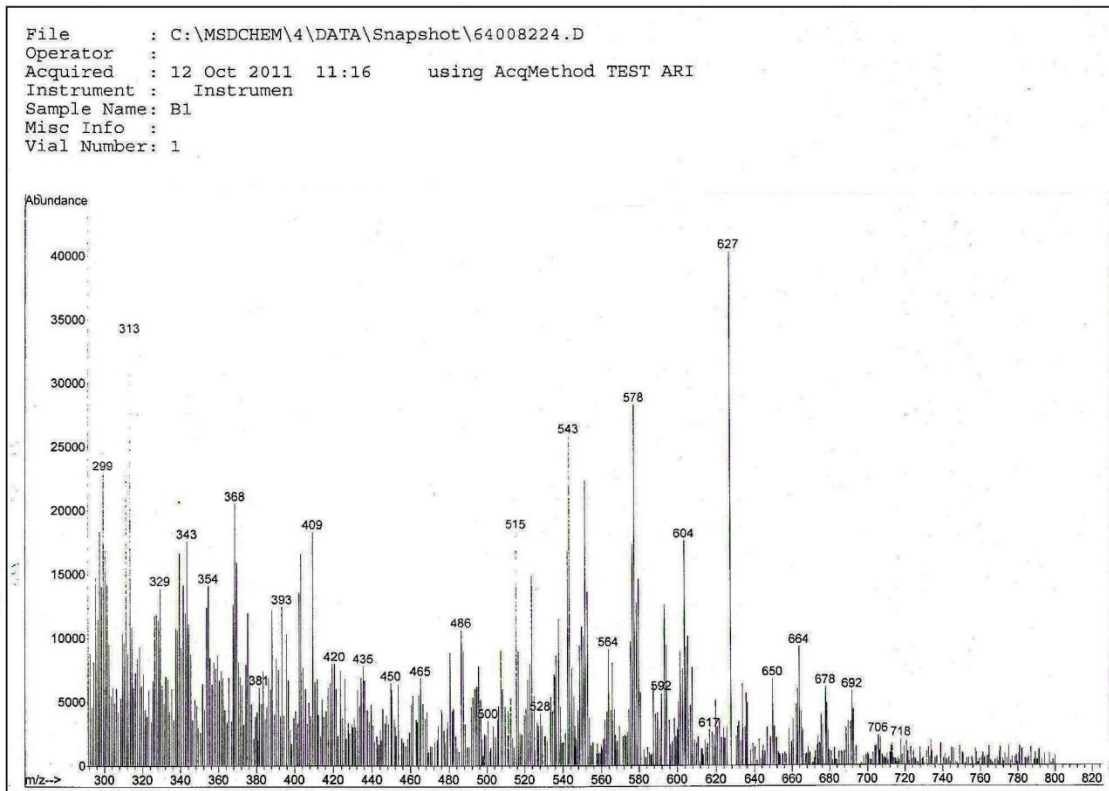
شکل ۳-۱۱ طیف ¹H NMR کمپلکس [Cu₂(L¹)I₂]

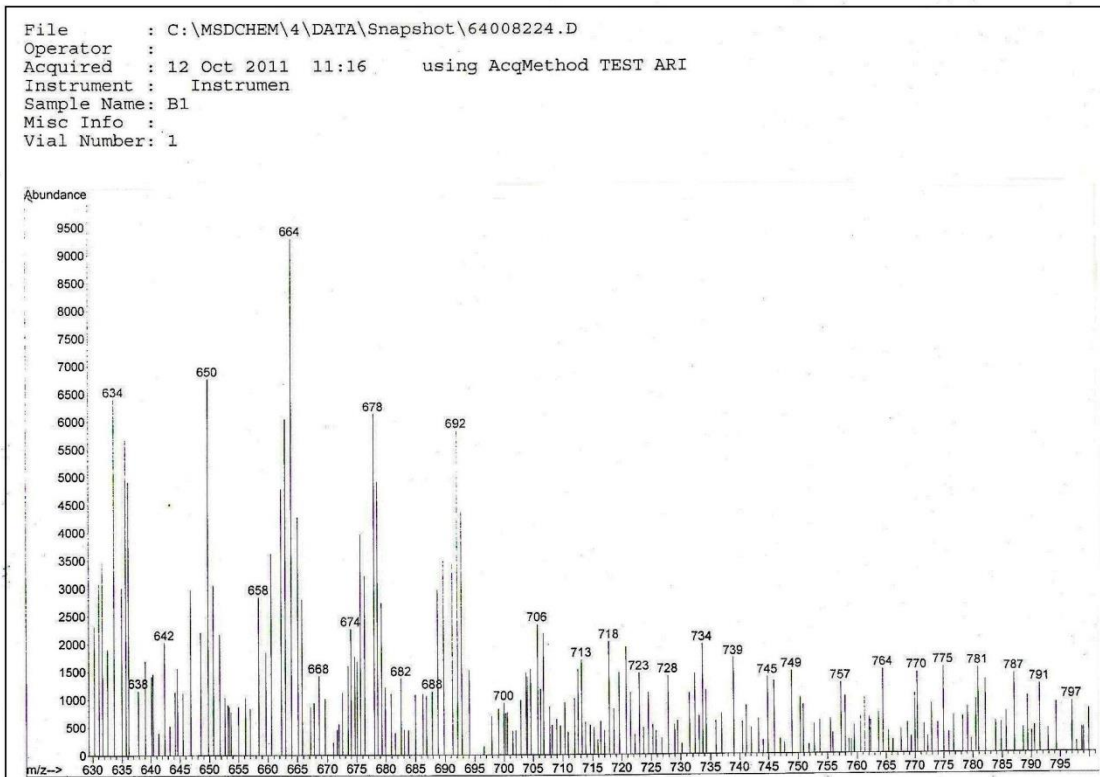
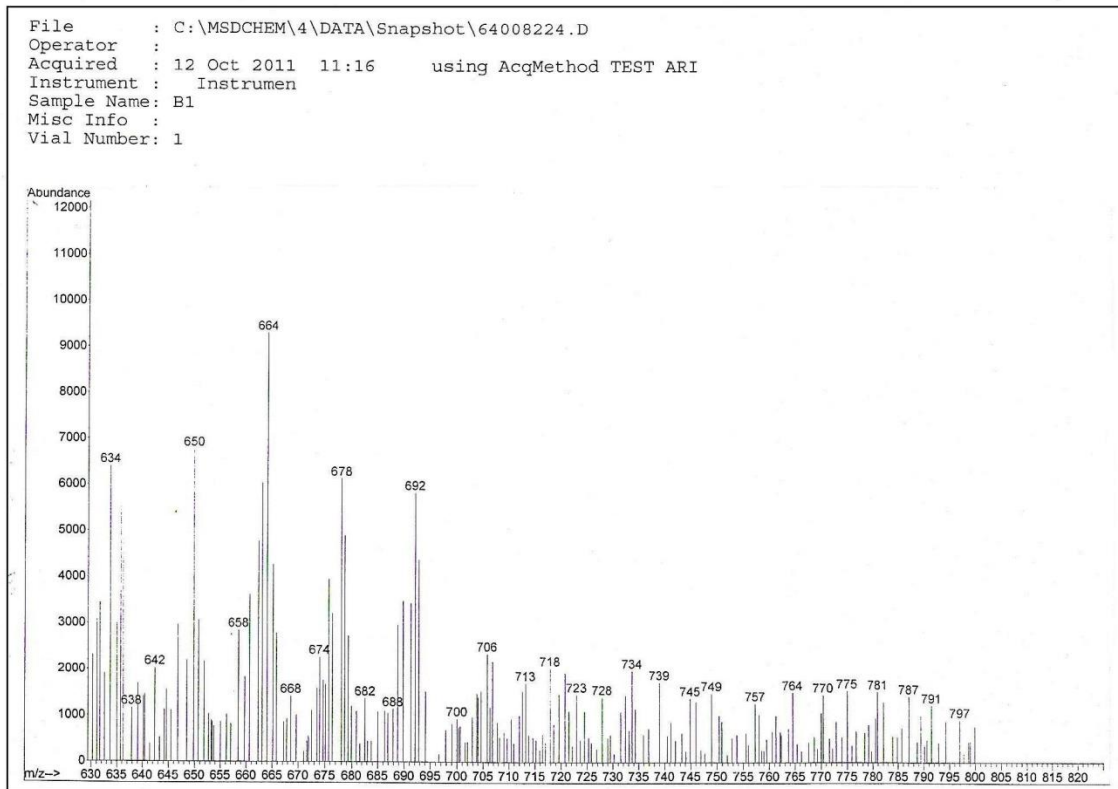
۳-۲-۶- طیف جرمی کمپلکس [Cu₂(L¹)I₂]

طیف جرمی کمپلکس [Cu₂(L¹)I₂] در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است. این طیف مشابه با طیف جرمی لیگاند است و پیک های مربوط به جرم بالاتر از $\frac{m}{z}$ ۵۴۲ را می توان به تشکیل کمپلکس با بیش از یک هسته نسبت داد. آخرین نوار در ناحیه $\frac{m}{z}$ ۵۴۲ مربوط به جرم M می باشد که با جرم مولی لیگاند مطابقت

می‌کند. یون مولکولی مادر با از دست دادن یکی از استخلاف های اورتو نیترو بنزآلدهید و شکسته شدن پیوند N-O استخلاف دیگر به جرم $\frac{m}{z}$ ۴۰۳ و با از دست دادن کامل استخلاف دیگر به جرم $\frac{m}{z}$ ۲۸۵ تبدیل می‌شود. از طرفی جرم $\frac{m}{z}$ ۲۵۷، مربوط به نیمی از ساختار لیگاند به علاوه‌ی جدا شدن یک کربن لیگاند می‌باشد. پیش ماده ۱، ۲- بیس (آمینو تیو فنیل) اتان دارای جرم $\frac{m}{z}$ ۲۷۶ می‌باشد که در مرحله بعد با دو تکه شدن آن به یون $\frac{m}{z}$ ۱۳۶ و مرحله بعدی با از دست دادن S به یون با جرم $\frac{m}{z}$ ۱۰۴ می‌رسد که جرم $\frac{m}{z}$ ۱۳۶ بالاترین درصد را در بین یونهای ایجاد شده دارد. وجود یونهای دیگر در طیف جرمی بخوبی الگوی شکافتگی مولکول مادر را که همان لیگاند است نشان می‌دهد. به عبارت دیگر شکسته شدن یونها در طیف جرمی یکبار دیگر وجود کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$ را به اثبات می‌رساند.





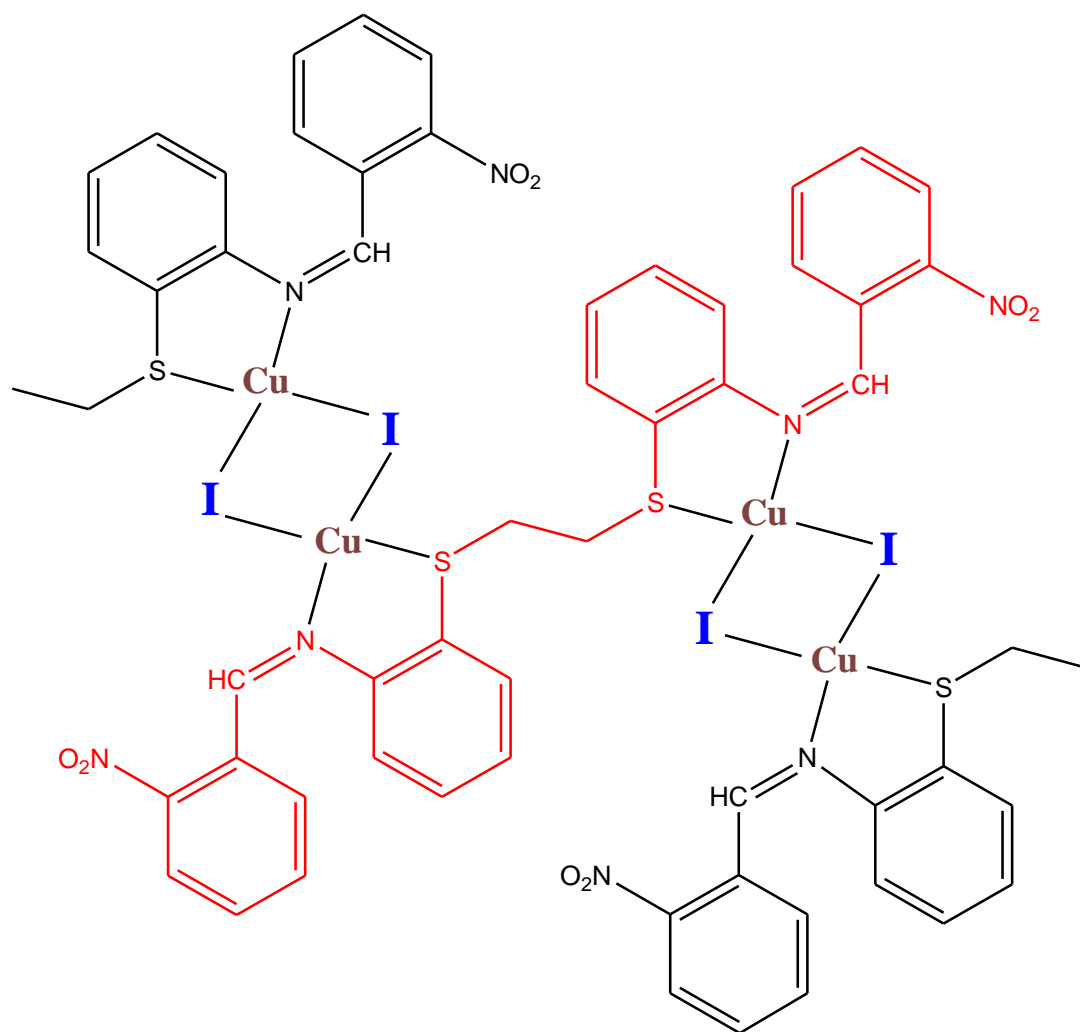


شکل ۳-۱۲ طیف جرمی کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$

۳-۲-۷- نتیجه گیری

با توجه به مقادیر ICP، آنالیز عنصری و هدایت سنجی فرمول پیشنهادی کمپلکسی از لیگاند L^1 با مس به صورت $[Cu_2(L^1)_2I_2]$ است. از طرفی با توجه به داده های طیف IR، $^1H NMR$ ، $^{13}C NMR$ و طیف جرمی لیگاند چهار دندان L^1 به صورت دو گروه دو دندان از سوی اتمهای گوگرد تیوفنوکسی و نیتروژن آزومتین به یون فلزی متصل شده و دو یون I^- نیز همزمان بین دو یون فلز مس پل ایجاد کرده و در اطراف هر یون ساختار چهار وجهی تشکیل می شود (شکل ۳-۱۳).

به این ترتیب کمپلکس دو هسته ای مس با لیگاند L^1 ایجاد می شود که ساختاری مشابه با ترکیب $[Cu_2(\mu-I)_2(\mu-(thio)_2dapte)]$ دارد [53].



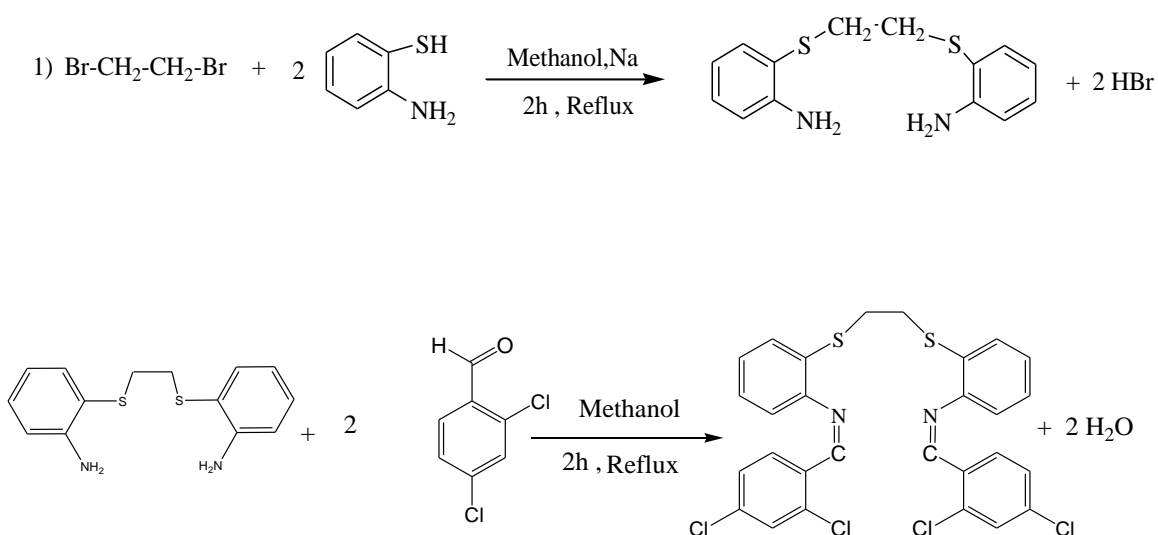
شکل ۳-۱۳ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$

۳-۳- بررسی و شناسایی N', N - بیس (۴و۲ دی کلرو بنزیلیدین) - او۲- بیس (۲)

آمینو تیو فنیل) اتان (L^2)

۳-۳-۱- واکنش تهیه لیگاند L^2

لیگاند L^2 از واکنش سه جزء ۱-۲ دی برمواتان ($C_2H_4Br_2$)، ۲-آمینوتیوفنل (C_6H_7NS) و ۴-آمینو دی کلرو بنزالدهید ($C_7H_4OCl_2$) با نسبت مولی ۲:۲:۱ در حلال استونیتریل طبق واکنش دو مرحله‌ای زیر تهیه می‌شود (شکل ۳-۱۴):

شکل ۳-۱۴ واکنش تهیه لیگاند L^2

مرحله اول یک واکنش جانشینی هسته دوستی است که طی آن دو گروه تیو فنل از دو سو 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-آمینو تیو فنل به آلکیل متصل می‌شود). مرحله دوم شامل واکنش دو مول آلدئید با یک مول ترکیب دی آمین است که با حذف دو مولکول آب محصول یعنی همان لیگاند L^2 بدست می‌آید.

۳-۳-۲- شواهد تشکیل لیگاند L^2

لیگاند L^2 به دست آمده به وسیله آنالیز عنصری، طیف بینی IR، 1H NMR، ^{13}C NMR و آنالیز جرمی مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. برخی خواص فیزیکی لیگاند L^2 با مواد اولیه آن کاملاً متفاوت بوده است. مثلاً دمای ذوب لیگاند L^2 برابر $178^{\circ}C$ تا $180^{\circ}C$ ، درحالیکه دمای ذوب (۱-۲) بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان برابر $75^{\circ}C$ و دمای ذوب (۲-آمینو تیو فنل) $27^{\circ}C$ است. (۱-۲) بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان و لیگاند L^2 در آب حل نمی‌شود. در ضمن (۱-۲) بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان رسوب سفید رنگ ولی لیگاند L^2 رسوب زرد رنگ است.

۳-۳-۱- آنالیز عنصری لیگاند L^2

نتایج حاصل از آنالیز عنصری لیگاند L^2 در جدول ۳-۴ آورده شده است.

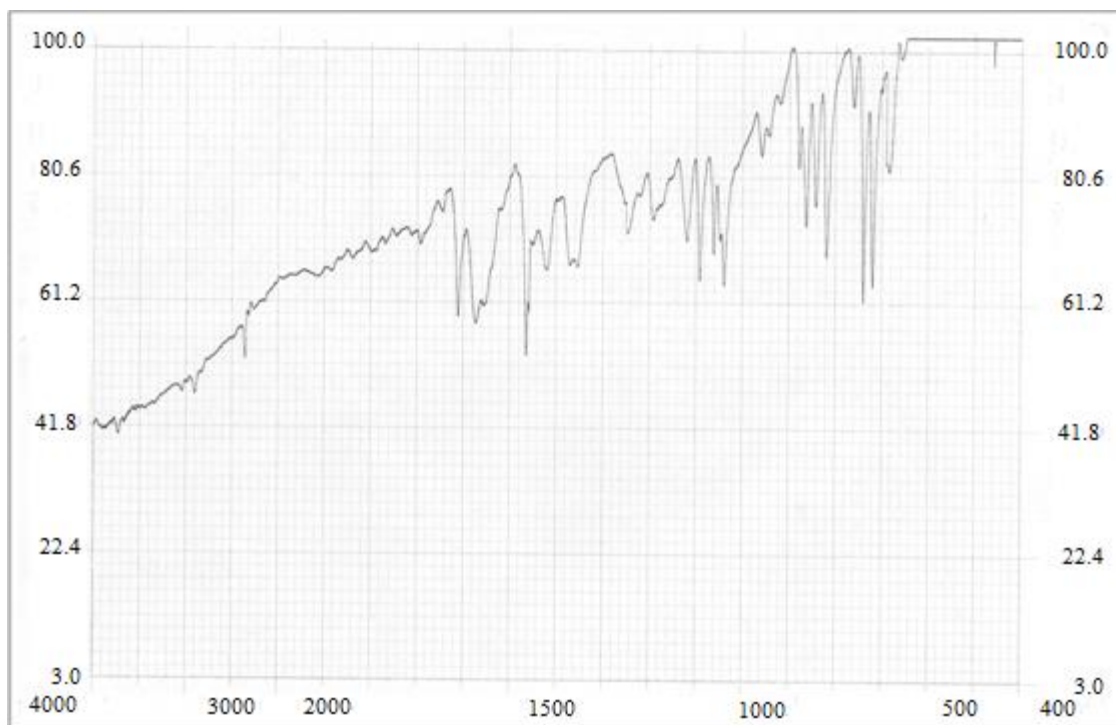
جدول ۳-۴ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^2

درصد وزنی	C	H	N
مقدار اندازه گیری شده	۵۷/۰۹	۳/۵۶	۵/۳۷
مقدار محاسبه شده	۵۷/۰۴	۳/۳۹	۴/۷۵

با توجه به مقادیر جدول ۳-۴ معلوم شده که مقدار اندازه گیری شده به وسیله آزمایش آنالیز عنصری به داده های محاسباتی نزدیک است، بنابراین فرمول مولکولی لیگاند را می‌توان به صورت $C_{28}H_{20}N_2S_2Cl_4$ در نظر گرفت.

۳-۲-۳-۲- طیف IR لیگاند L^2

طیف IR لیگاند L^2 در شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است. نوار در نواحی 3200 الی 3400 cm^{-1} که مربوط به فرکانس کششی N-H مشاهده نشده است. نوار جذبی 1612 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمنی است. نوار جذبی در ناحیه 1040 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی Ar-Cl می باشد [66]. سرانجام نوار جذبی در 740 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی $-S-CH_2$ گروه تیو فنوکسی موجود در لیگاند L^2 است.

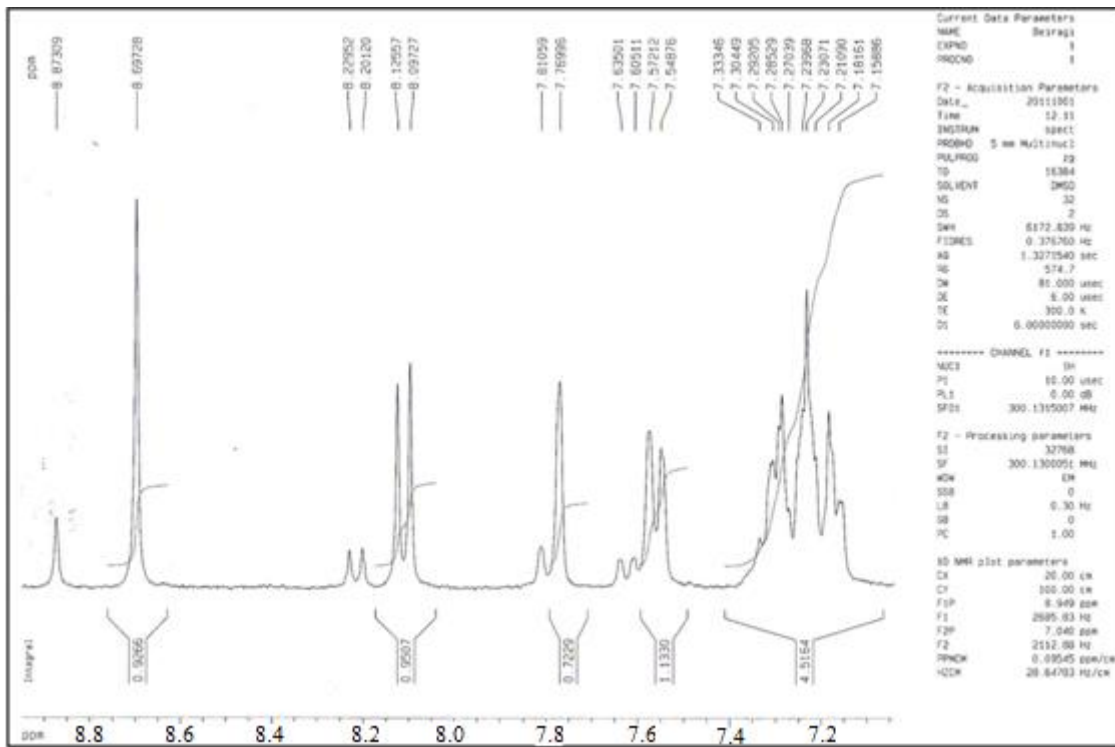
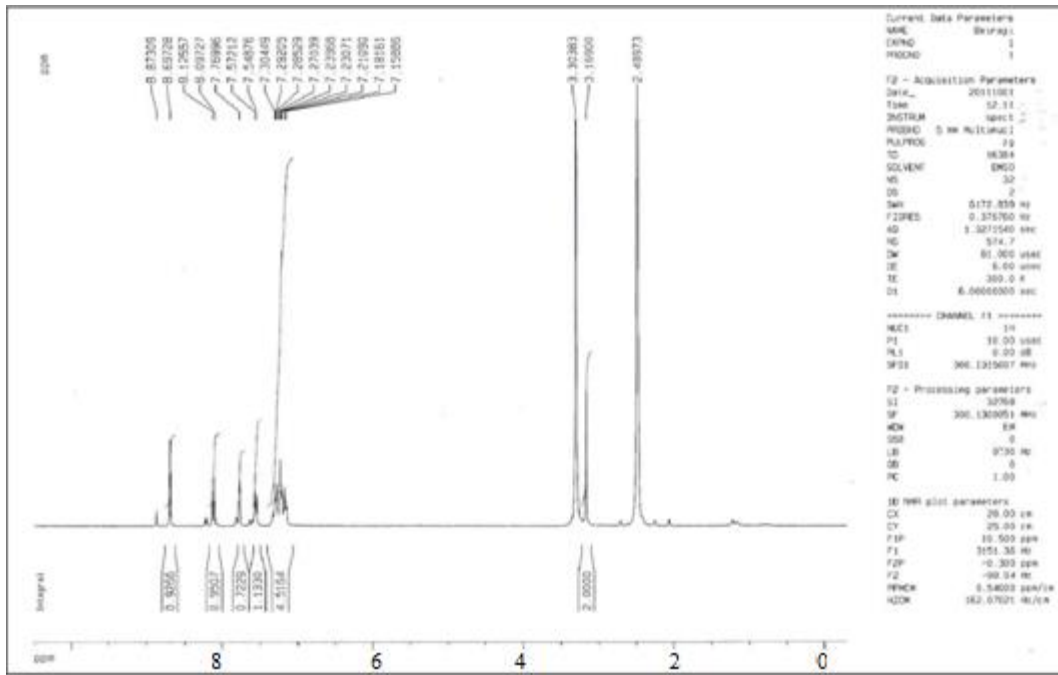
شکل ۳-۱۵ طیف IR لیگاند L^2 ۳-۲-۳-۳- طیف ^1H NMR و ^{13}C NMR لیگاند L^2

ساختار لیگاند L^2 نیز به وسیله داده های طیف ^1H NMR و ^{13}C NMR ثبت شده در DMSO-d_6 تأیید شده است.

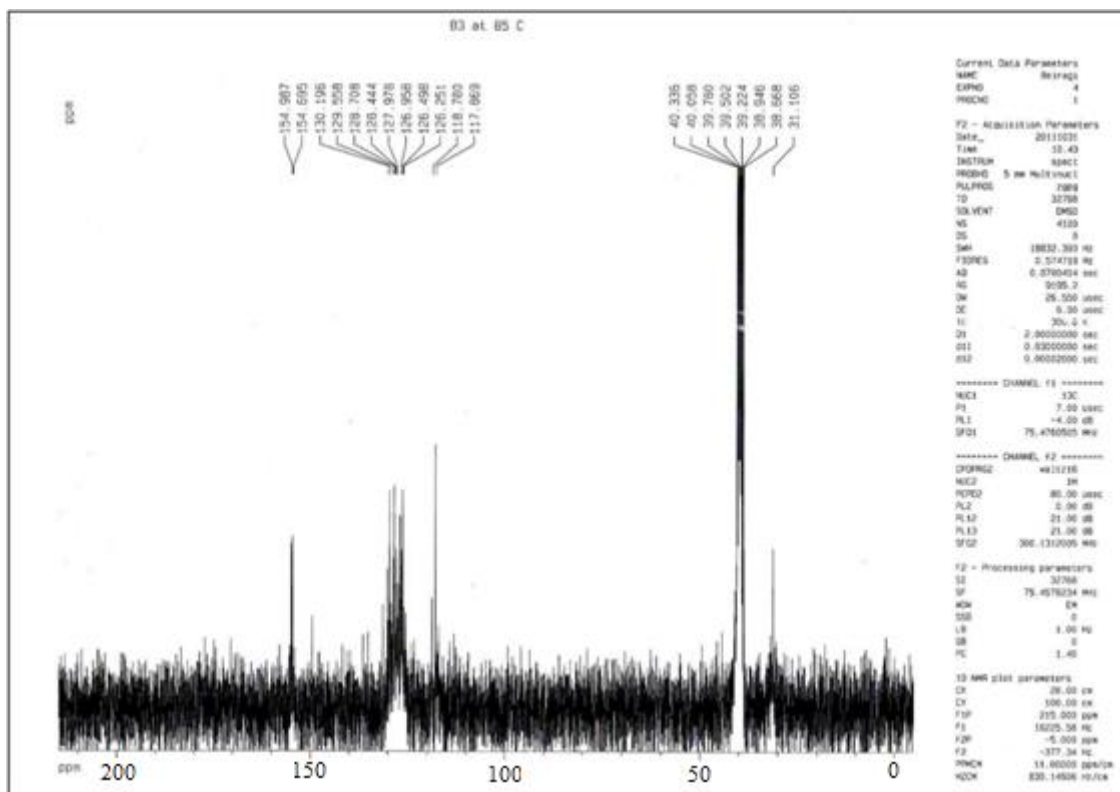
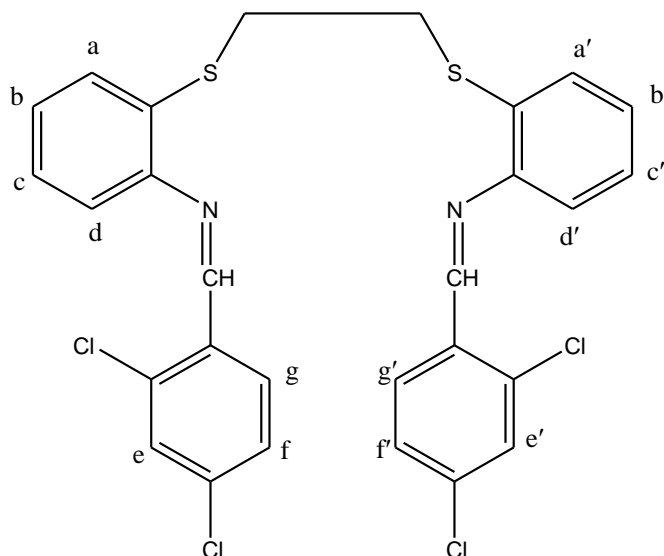
طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند L^2 در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است. انواع پروتونهای موجود در لیگاند L^2 در شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است. نوار یکتایی مشاهده شده در ناحیه $8/69 \text{ ppm}$ مربوط به پروتونهای گروه آزومتین یعنی CH=N است. پروتونهای آروماتیک به دو دسته تقسیم می‌شوند:

نوار یکتایی در $7/76 \text{ ppm}$ مربوط به پروتونهای He ، He' می‌باشد. دو نوار دوتایی در $8/12$ و $7/54 \text{ ppm}$ به ترتیب مربوط به پروتونهای Hf ، Hf' و Hg ، Hg' می‌باشد. همچنین نوار چند تایی در نواحی $7/15$ الی $7/32 \text{ ppm}$ مربوط به پروتونهای حلقه ۲-آمینو تیو فنیل است. سرانجام نوار یکتایی در ناحیه $3/16 \text{ ppm}$ مربوط دو گروه متیلن هم ارز متصل به گوگرد تیو فنوکسی یعنی $\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S-}$ است. بخاطر چرخش آزاد پیوند C-C نوارهای حلقه های متقابل با اندکی جا به جایی در همان نواحی به صورت دو قلو با شدت کمتر مشاهده شده اند.

طیف $^{13}\text{CNMR}$ لیگاند L^2 در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌کنید ۱۴ نوع کربن در طیف $^{13}\text{CNMR}$ مشاهده می‌شود که با ۱۴ نوع کربن موجود در لیگاند مطابقت دارد. نوار $31/10 \text{ ppm}$ در طیف $^{13}\text{CNMR}$ لیگاند L^2 مربوط به اتم‌های کربن گروه‌های CH_2S متصل به گوگرد است. نوارهای موجود در فواصل $117/86$ الی $130/19 \text{ ppm}$ مربوط به دوازده اتم کربن حلقه های آروماتیک ۲-آمینو تیو فنیل و 42 -دی کلرو بنزآلدهید است. نوار $154/98 \text{ ppm}$ مربوط به اتمهای کربن (C=N) گروه ایمینی می‌باشد.

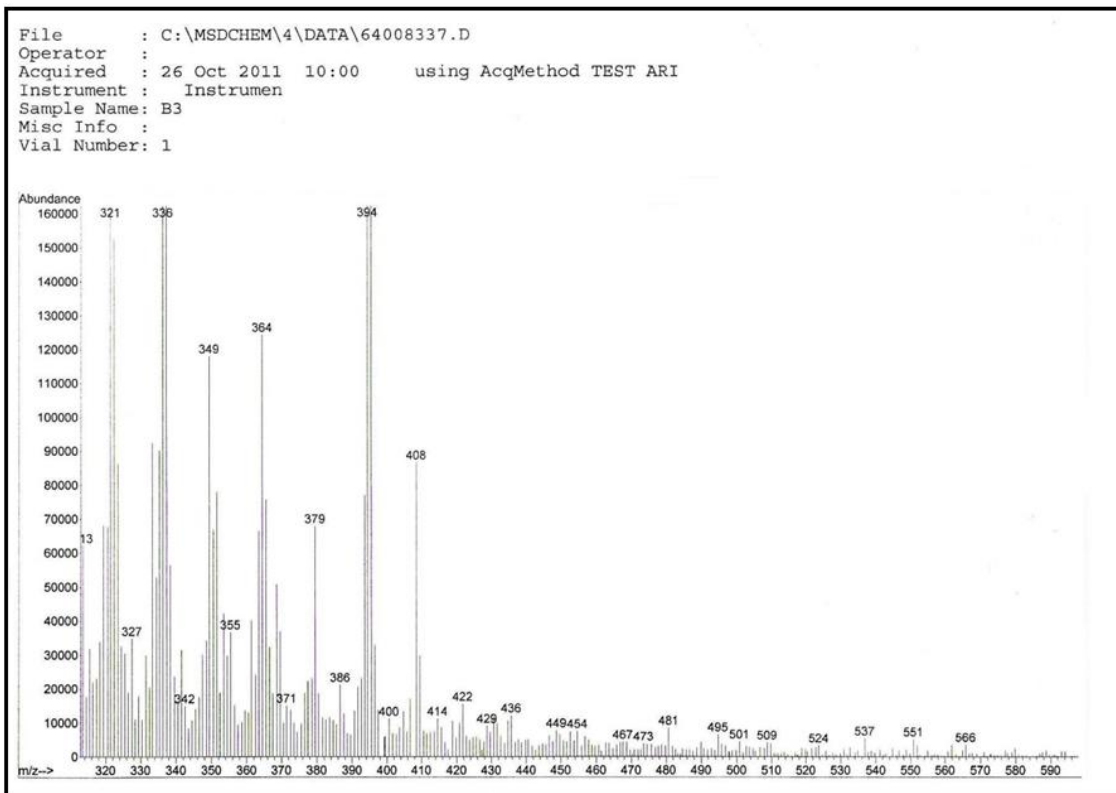
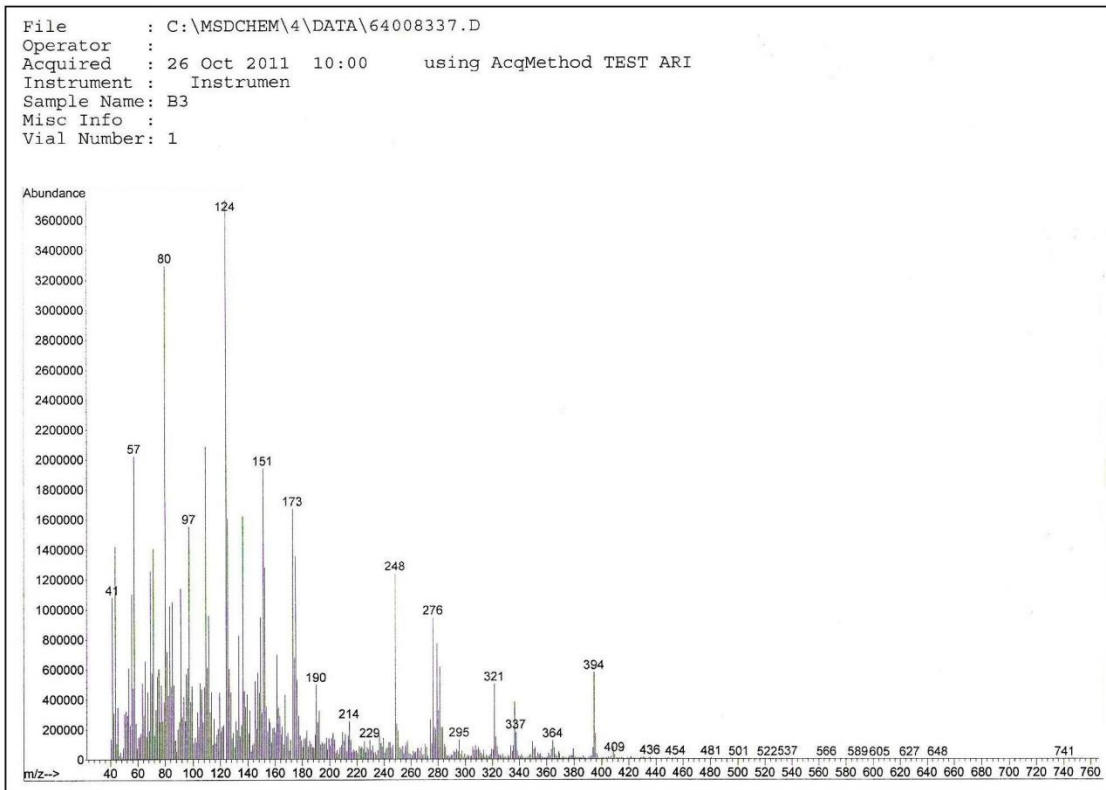


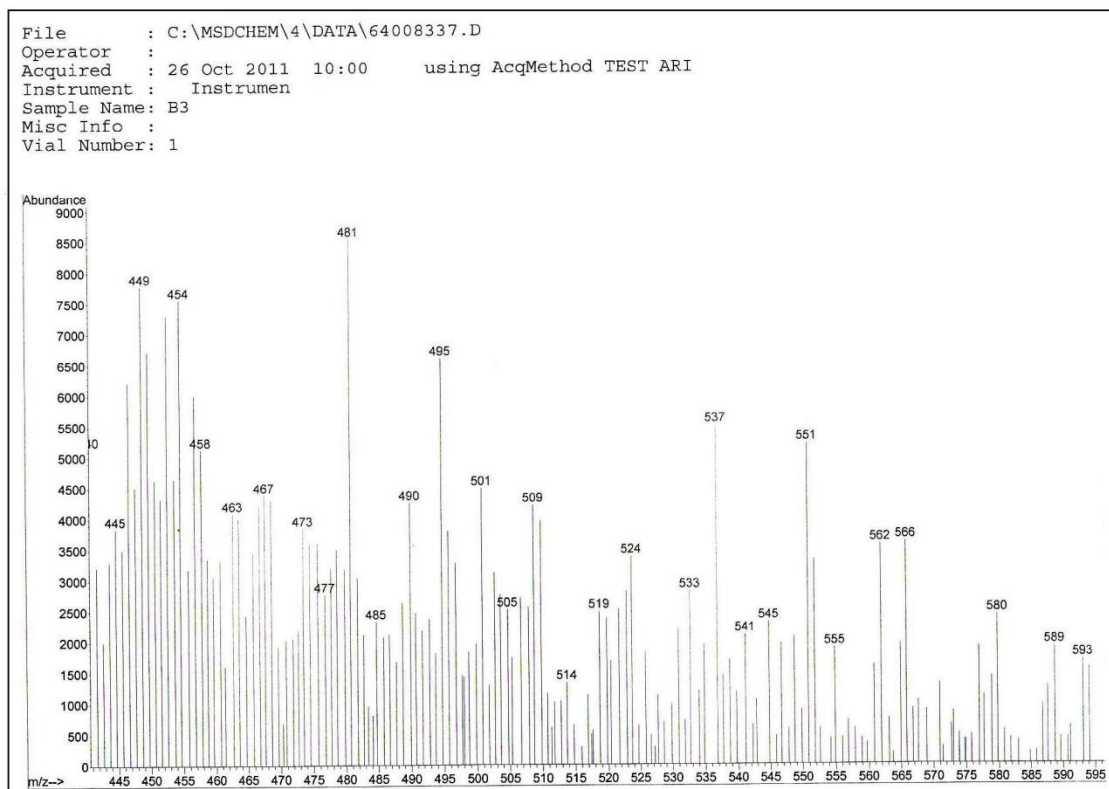
شکل 3-16 طیف ^1H NMR لیگاند L^2

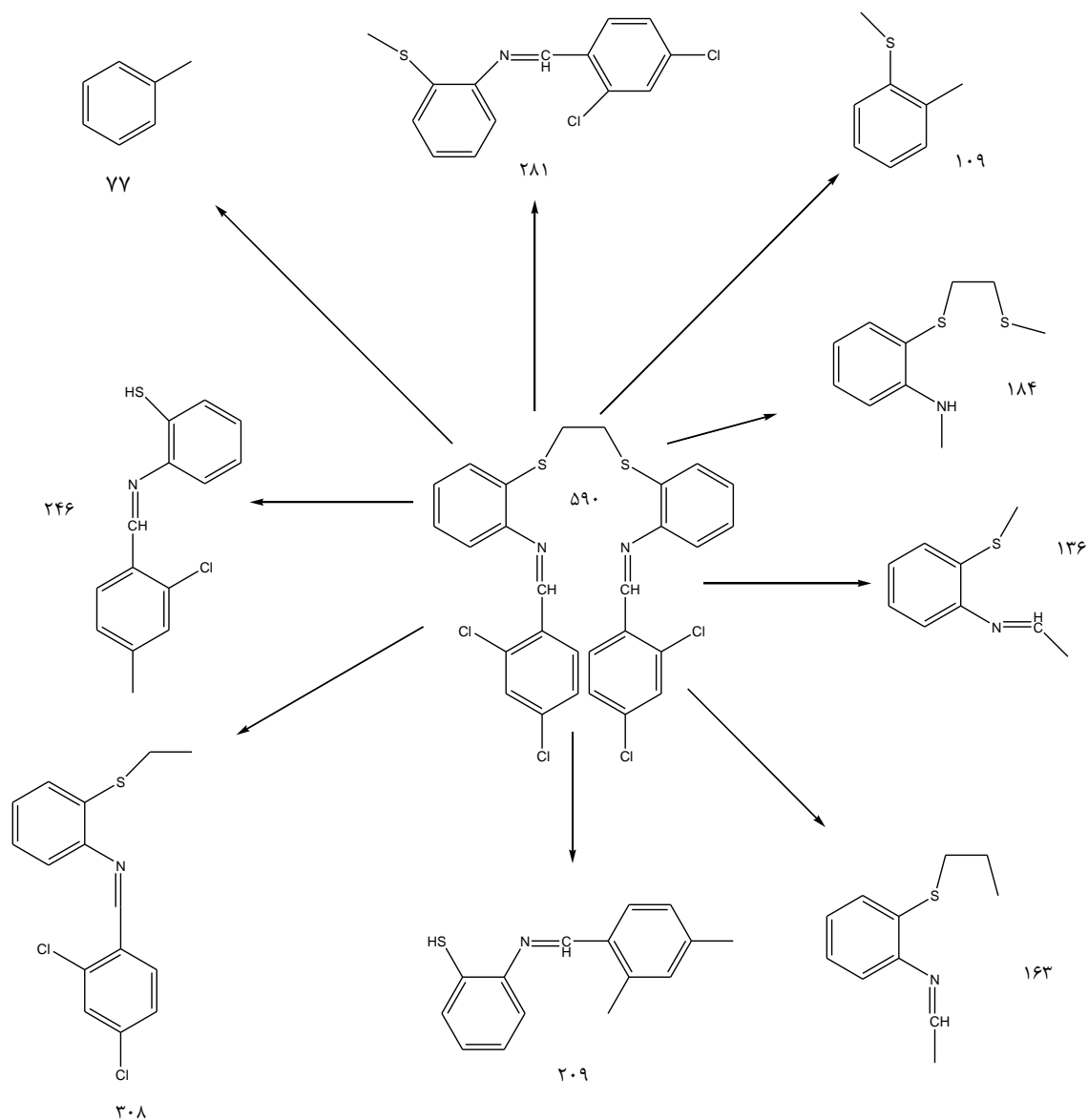
شکل ۳-۱۷ طیف ^{13}C NMR لیگاند L^2 شکل ۳-۱۸ انواع پروتون ها در لیگاند L^2

۳-۳-۲-۴- طیف جرمی لیگاند L^2

طیف جرمی لیگاند L^2 در شکل ۳-۱۹ و الگوی شکسته شدن آن در شکل ۳-۲۰ نشان داده شده است. آخرین نوار در ناحیه $\frac{m}{z}$ ۵۹۰ مربوط به جرم M می‌باشد که با جرم مولی لیگاند مطابقت می‌کند. اگر یون مولکولی مادر را از پیوند S-C بشکنیم به جرم 281 و $\frac{m}{z}$ ۳۰۸ می‌رسد. اگر از نصف لیگاند یک کلر نیز کم کنیم به جرم $\frac{m}{z}$ ۲۴۶ و اگر دومین کلر را جدا کنیم به جرم $\frac{m}{z}$ ۲۰۹ می‌رسد. از طرف دیگر جرم مربوط به $\frac{m}{z}$ ۲۵۷ مربوط به نیمی از ساختار است که یک کربن اضافه دارد. پیش ماده ۱ و ۲- بیس (۲- آمینو تیوفنیل) اتان دارای جرم $\frac{m}{z}$ ۲۷۶ می‌باشد که در مرحله بعد با دو تکه شدن آن به یون با جرم $\frac{m}{z}$ ۱۳۶ و مرحله بعدی با شکستن پیوند N-C به یون با جرم $\frac{m}{z}$ ۱۰۹ می‌رسد که جرم $\frac{m}{z}$ ۱۳۶ بالاترین درصد را در بین یونهای ایجاد شده دارد. وجود یونهای دیگر در طیف جرمی به خوبی الگوی شکافتگی مولکول مادر را که همان لیگاند است نشان می‌دهد. به عبارت دیگر شکسته شدن یونها در طیف جرمی یکبار دیگر وجود لیگاند L^2 را به اثبات می‌رساند.



شکل ۳-۱۹ طیف جرمی لیگاند L^2



شکل ۳-۲۰ الگوی شکسته شدن طیف جرمی لیگاند L^2

۳-۴- بررسی و شناسایی کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$

از واکنش لیگاند L^2 ($C_{28}H_{20}N_2S_2Cl_4$) با مس (I) یدید (CuI) با نسبت مولی یک به دو کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$ حاصل می‌شود. این کمپلکس به وسیله آنالیز عنصری، طیف‌بینی IR، 1H NMR، جرمی، هدایت سنجی و ICP مورد شناسایی قرار گرفت.

۳-۴-۱- داده های ICP کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)\text{I}_2]$

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

جدول ۳-۵ داده های ICP کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)\text{I}_2]$

درصد وزنی	Cu
مقدار اندازه گیری شده	12/85
مقدار محاسبه شده	13/07

۳-۴-۲- آنالیز عنصری کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)\text{I}_2]$

نتایج حاصل از آنالیز عنصری کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)\text{I}_2]$ در جدول ۳-۶ آورده شده است.

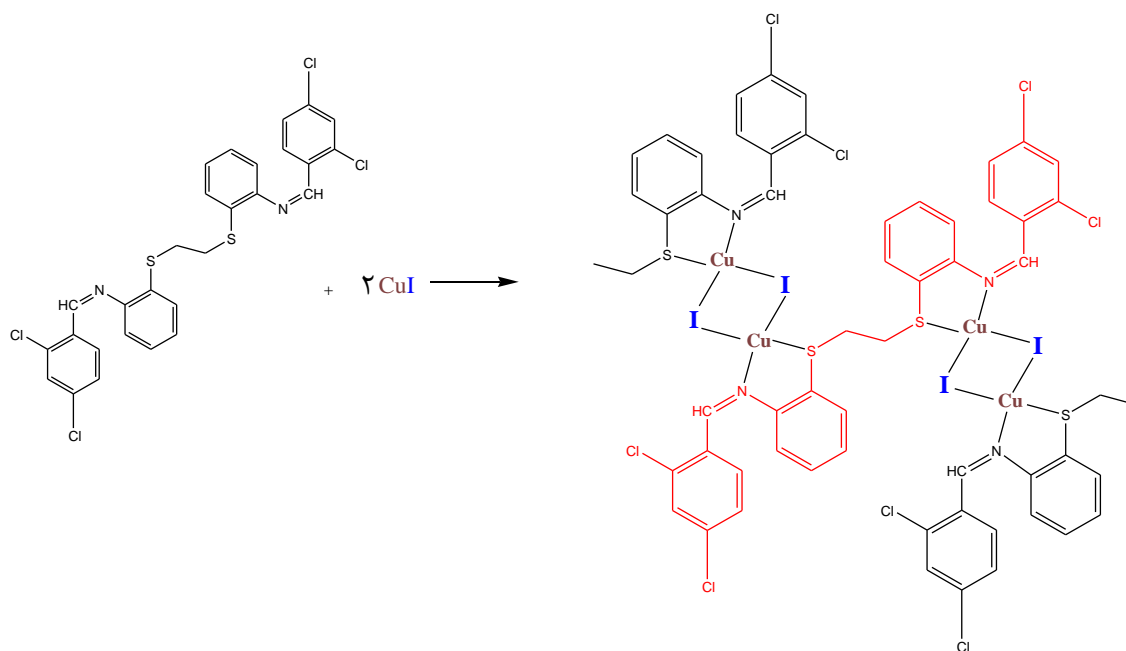
جدول ۳-۶ داده های تجزیه عنصری کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)\text{I}_2]$

درصد وزنی	C	H	N
مقدار اندازه گیری شده	34/95	1/92	2/88
مقدار محاسبه شده	34/60	2/05	2/88

۳-۴-۳- هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)\text{I}_2]$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول 0.001 M کمپلکس Cu(I) در حلال DMSO داغ برابر $19/63 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ است که نشان دهنده رفتار غیر یونی ترکیب است و فرمول پیشنهادی آن به صورت $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)\text{I}_2]$ می باشد.

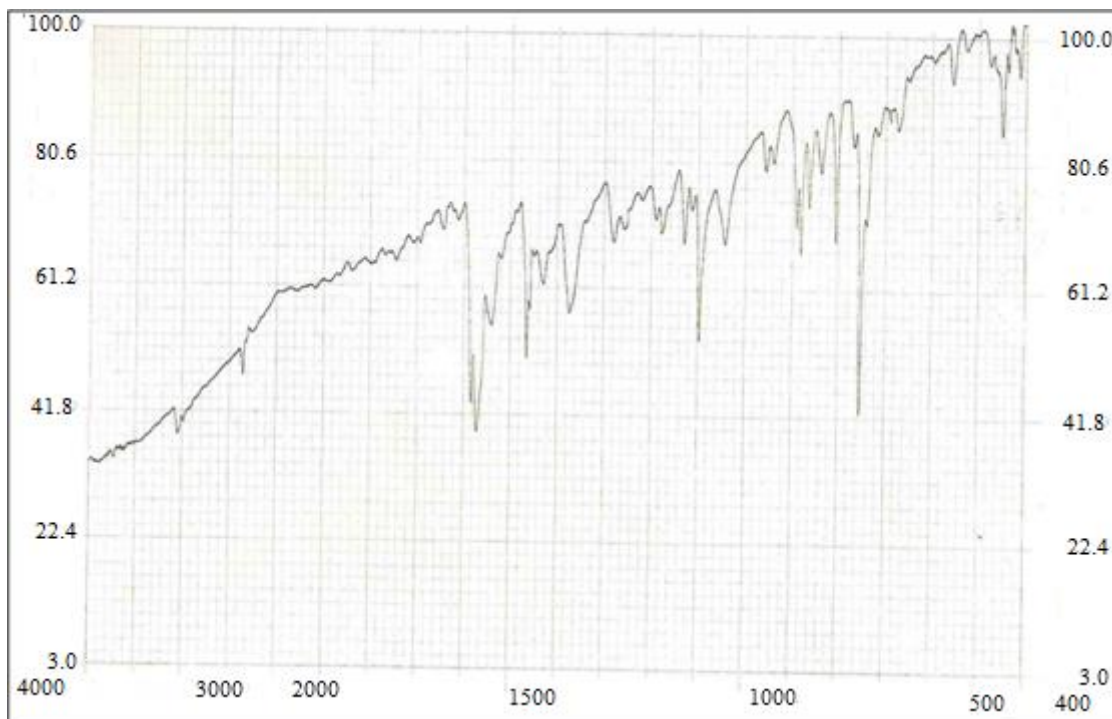
بنابراین، نتایج حاصل از اندازه گیری ICP نسبت لیگاند به فلز را ۱ به ۲ بر خلاف انتظار ۱ به ۱ یا ۲ به ۱ نشان می دهد، بدین معنی که به ازای یک لیگاند درشت حلقه دو یون فلزی مس وجود دارد. از طرفی برخی عناصر تشکیل دهنده کمپلکس بر اساس آنالیز عنصری با فرمول تجربی پیشنهادی $\text{Cu}_2\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_4\text{I}_2$ مطابقت می کند. داده های هدایت سنجی کمپلکس در حلال DMSO نشان از یک ترکیب غیر یونی را می دهد. به این ترتیب پیشنهاد می شود که لیگاند چهار دندان L^2 به صورت دو گروه دو دندان مستقل عمل کرده به طوری که هر گروه دو دندان از سوی اتم گوگرد تیوفنوکسی و اتم نیتروژن آزومتین حلقه بنزن به یون Cu^+ متصل می شود و جهت رعایت ساختار چهار وجهی در اطراف هر یون فلزی دو یون یدید نیاز است که همزمان به دو یون Cu^+ متصل گردد. پس هر یون I^- همزمان به دو یون Cu^+ متصل گردیده و پیوند پل سه مرکزی دو الکترونی ایجاد می کند. داده های هدایت سنجی کمپلکس نیز اتصال I^- در قشر کئوردیناسیون داخلی را تأیید می کند. در نتیجه ساختار پیشنهادی کمپلکس به همراه واکنش تهیه آن در شکل ۳-۲۱ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۱ واکنش تهیه کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$ از لیگاند L^2

۳-۴-۴- طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$

طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$ در شکل ۳-۲۲ نشان داده شده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمنی از 1612 cm^{-1} در لیگاند به 1587 cm^{-1} در کمپلکس جا به جا شده است که نشانه اتصال کئوردینه نیتروژن آزومتین به یون فلزی مس است. نوار جذبی در ناحیه 1040 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی Ar-Cl می باشد. نوار جذبی در 750 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی -S-CH₂ گروه تیوفنوکی است که نسبت به لیگاند (740 cm^{-1}) حدود 10 cm^{-1} به فرکانس پایینتر جا به جا شده است. این تغییر فرکانس دلیلی بر اتصال اتم گوگرد تیوفنوکی به یون فلزی مس است. سرانجام وجود یک نوار جذبی جدید در ناحیه 450 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی Cu-N در کمپلکس است.



شکل ۳-۲ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$

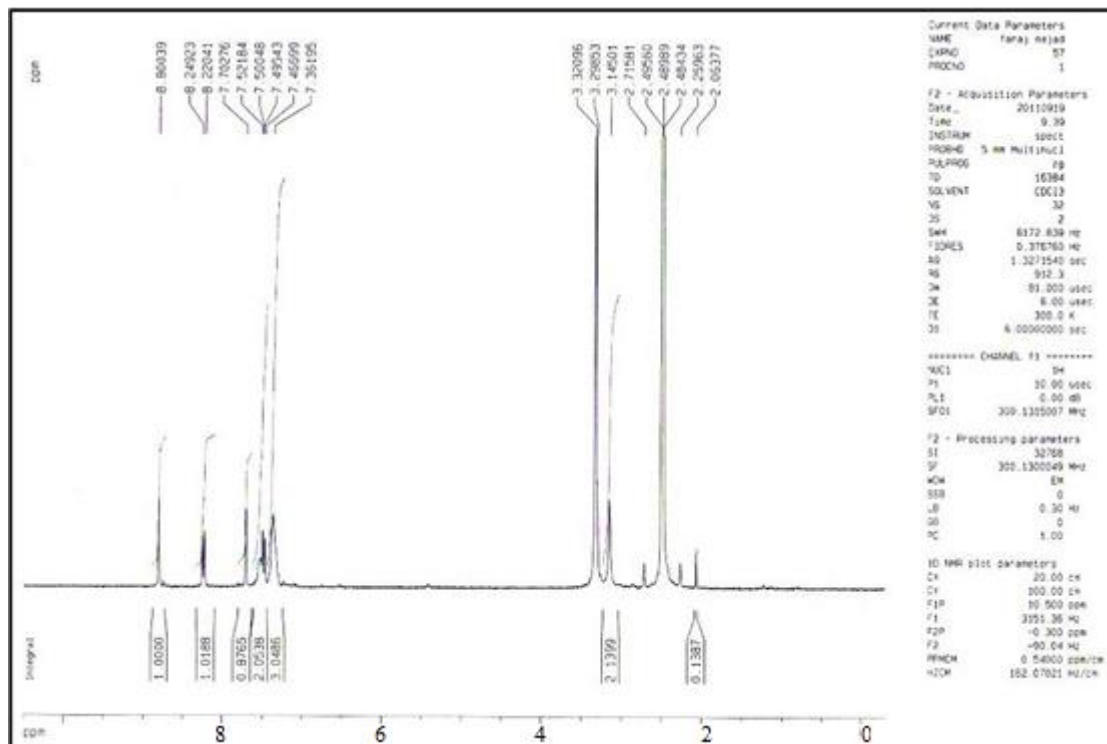
۳-۴-۵- طیف 1H NMR کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$

طیف 1H NMR کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$ ثبت گردیده و در شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است. ثبت طیف NMR کمپلکس نشان می‌دهد که کمپلکس دیامغناطیس است و مس به صورت Cu(I) در کمپلکس وجود دارد.

نوار یکتایی مشاهده شده در ناحیه ppm ۸/۶۹ مربوط به پروتونهای گروه آزومتین یعنی $-CH=N-$ است. پروتونهای آروماتیک به دو دسته تقسیم می‌شوند:

نوار یکتایی در ppm ۷/۷۰ مربوط به پروتونهای He و He' می‌باشد. دو نوار دوتایی در ppm ۸/۲۲ و ۷/۵۲ به ترتیب مربوط به پروتونهای Hf و Hf' و Hg و Hg' می‌باشد. همچنین نوار چند تایی در نواحی ۷/۳۶

الی ppm ۷/۴۹ مربوط به پروتونهای حلقه ۲-آمینو تیوفنیل است. سرانجام نوار یکتایی در ناحیه ppm ۳/۱۴ مربوط به دو گروه متیلن هم ارز متصل به گوگرد تیوفنوکسی یعنی -SCH₂CH₂S- است.

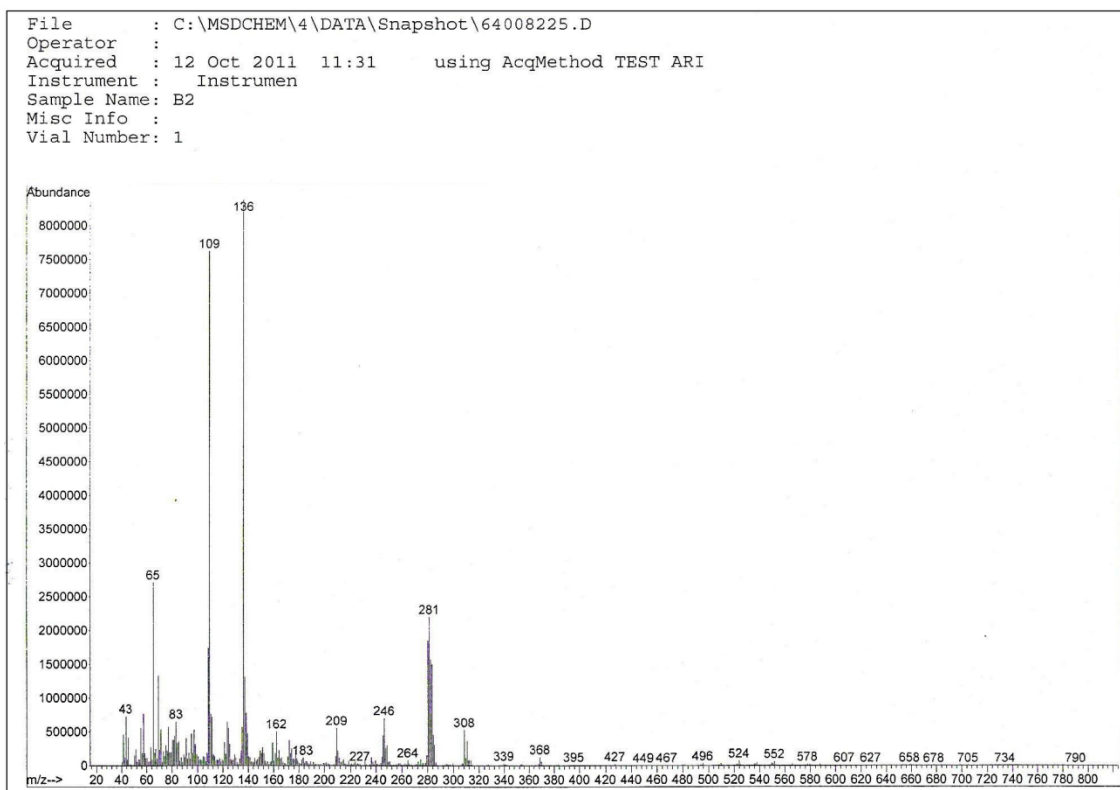


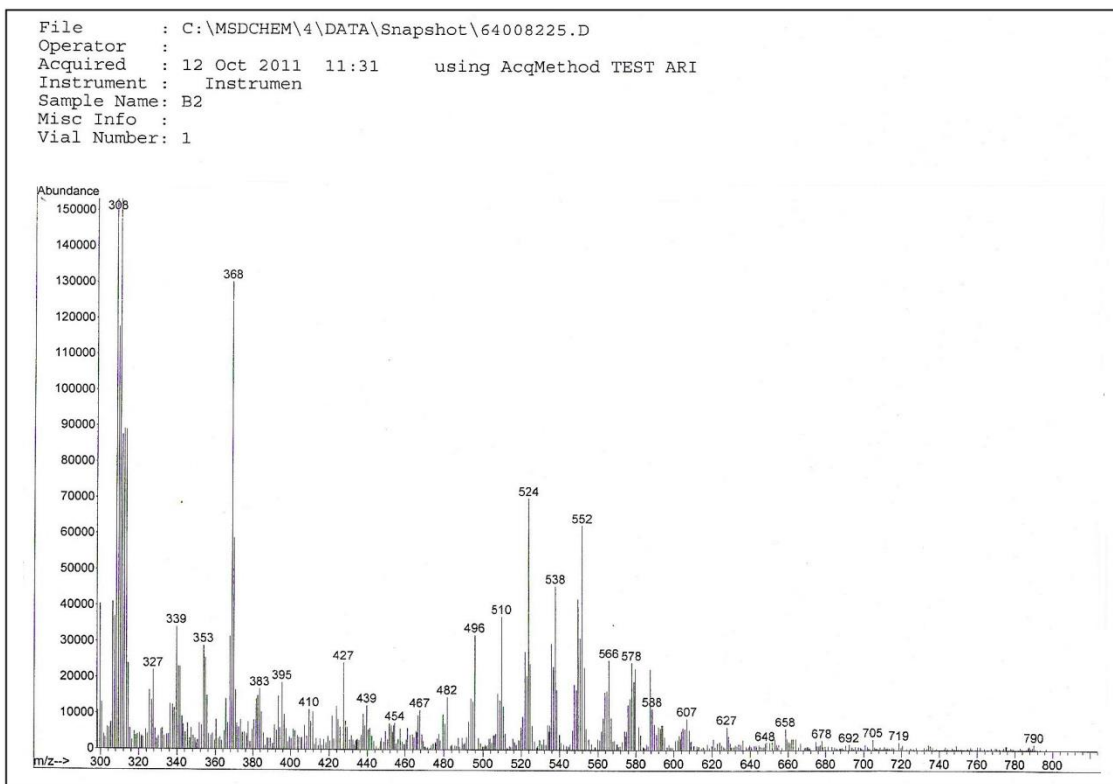
شکل ۳-۲۳ طیف ¹H NMR کمپلکس [Cu₂(L²)I₂]

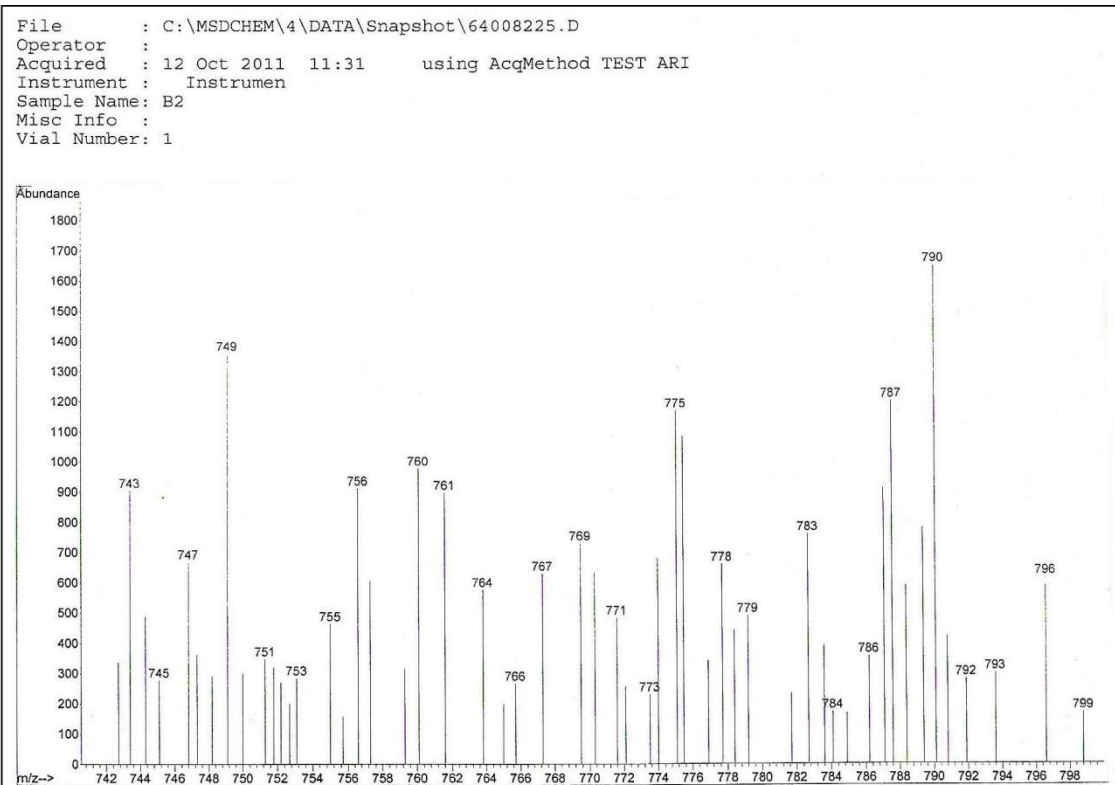
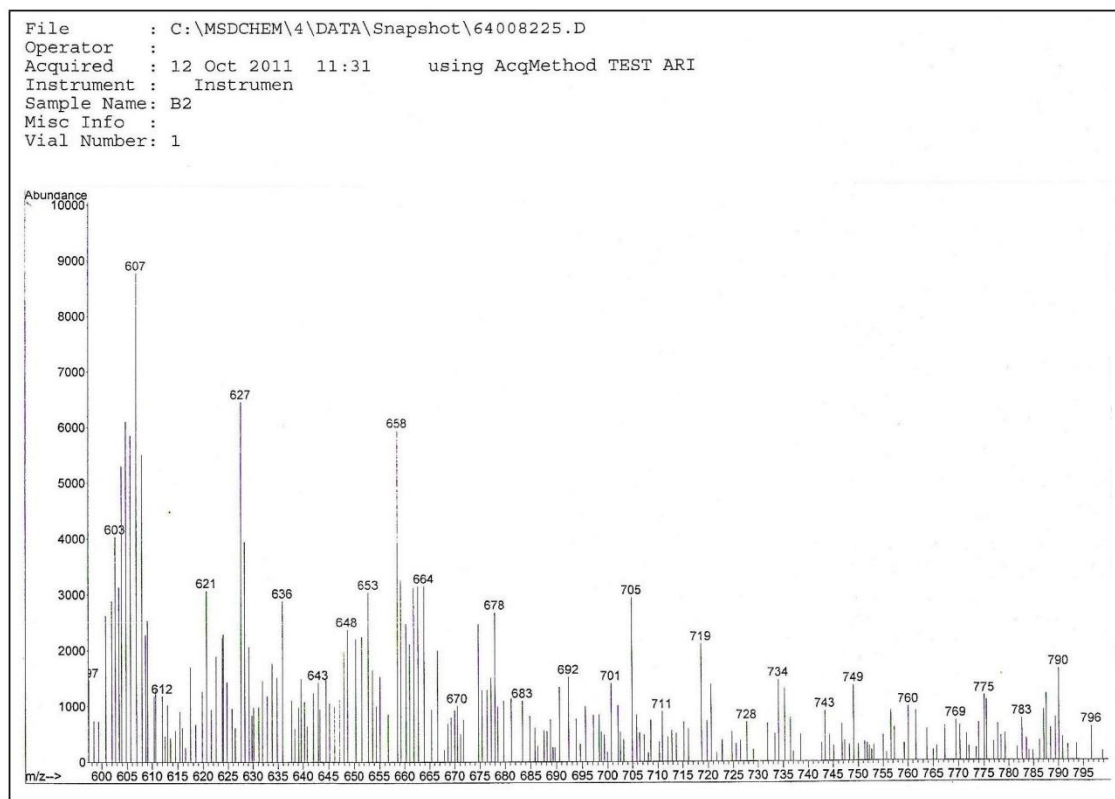
۳-۴-۶- طیف جرمی کمپلکس [Cu₂(L²)I₂]

طیف جرمی کمپلکس [Cu₂(L²)I₂] در شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است. تفاوت طیف جرمی کمپلکس با لیگاند در ناحیه بعد از $\frac{m}{z}$ ۵۹۰ است. اگر یون مولکول مادر را از پیوند S-C بشکنیم به جرم $\frac{m}{z}$ 281 و $\frac{m}{z}$ ۳۰۸ می‌رسیم. اگر از نصف لیگاند یک کلر نیز کم کنیم به جرم $\frac{m}{z}$ ۲۴۶ و اگر دومین کلر را جدا کنیم به جرم $\frac{m}{z}$ ۲۰۹ می‌رسیم. از طرفی دیگر جرم مربوط به $\frac{m}{z}$ ۲۵۷ مربوط به نیمی از ساختار به علاوه‌ی جدا شدن یک کربن لیگاند می‌باشد. پیش ماده ۲-ا و ۲-بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان دارای جرم $\frac{m}{z}$ ۲۷۶ می‌باشد که در مرحله بعد با دو تکه شدن آن به یون $\frac{m}{z}$ ۱۳۶ و مرحله بعدی با شکستن پیوند N-C به یون با جرم $\frac{m}{z}$ ۱۰۹ می‌رسیم که جرم $\frac{m}{z}$ ۱۳۶ بالاترین درصد را در بین یونهای ایجاد شده دارد. وجود

یونهای دیگر در طیف جرمی به خوبی الگوی شکافتگی مولکول مادر را که همان لیگاند است نشان می-دهد. به عبارت دیگر شکسته شدن یونها در طیف جرمی یکبار دیگر لیگاند L^2 را به اثبات می‌رساند.



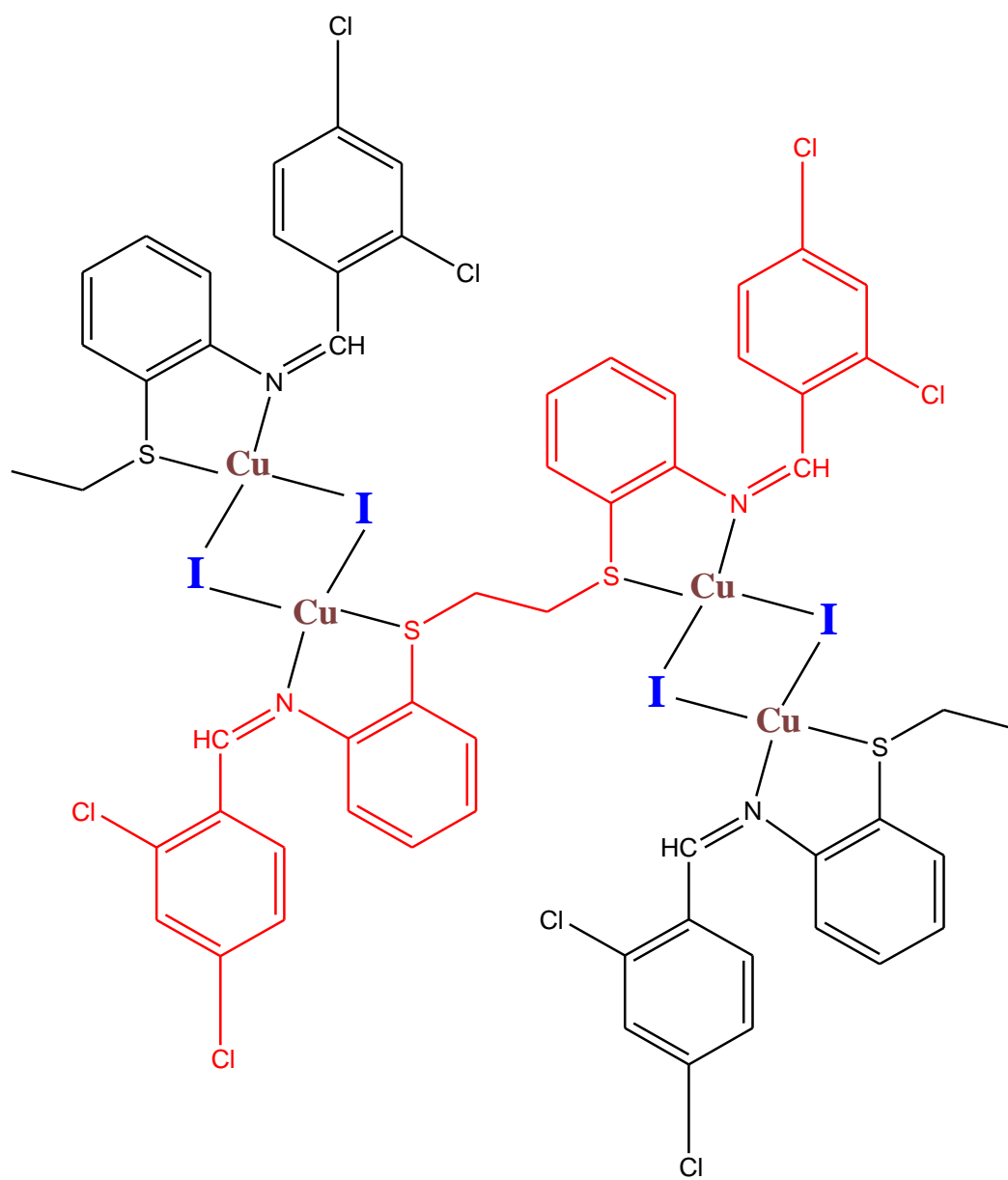




شکل ۳-۲۴ طیف جرمی کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)\text{I}_2]$

3-4-7- نتیجه گیری

با توجه به مقادیر ICP، آنالیز عنصری و هدایت سنجی فرمول پیشنهادی کمپلکسی از لیگاند L^2 با مس به صورت $[Cu_2(L^2)I_2]$ بوده است. از طرفی با توجه به داده های طیف IR، $^1H NMR$ ، $^{13}C NMR$ و جرمی لیگاند چهار دندان L^2 به صورت دو گروه دو دندان از سوی اتمهای گوگرد تیوفنوکسی و نیتروژن آزومتین به یون فلزی متصل شده و دو یون I^- نیز همزمان بین دو یون فلز مس پل ایجاد کرده و در اطراف هر یون ساختار چهار وجهی تشکیل می شود (شکل ۳-۲۵).



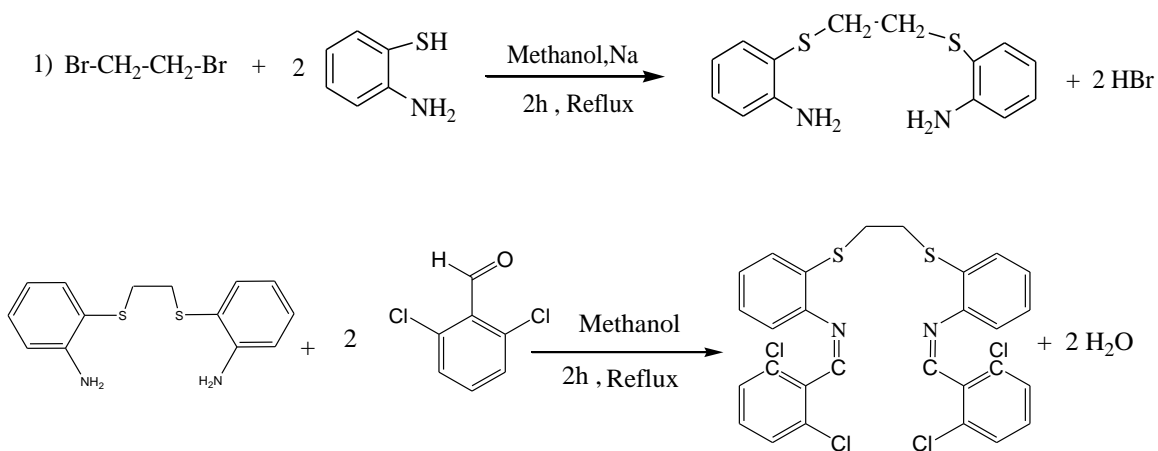
شکل ۳-۲۵ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$

۳-۵- بررسی و شناسایی N', N - بیس (۶۲- دی کلرو بنزیلیدین) - ۱۹۲- بیس

(۲-آمینو تیوفنیل) اتان (L^3)

۳-۵-۱- واکنش تهیه لیگاند L^3

لیگاند L^3 از واکنش سه جزء ۱۹۲- دی برمواتان ($C_2H_4Br_2$)، ۲-آمینو تیوفنیل (C_6H_7NS) و ۱۹۲- دی کلرو بنزالدهید ($C_7H_4OCl_2$) با نسبت مولی ۱:۲:۲ در حلال استونیتریل طبق واکنش دو مرحله‌ای زیر تهیه می‌شود (شکل ۳-۲۶).



شکل ۳-۲۶ واکنش تهیه لیگاند L^3

واکنش تهیه لیگاند L^3 شامل واکنش دو مول آلدئید با یک مول ترکیب دی‌آمین است که در پی آن با حذف دو مولکول آب، لیگاند L^3 بدست می‌آید.

۳-۵-۲- شواهد تشکیل لیگاند L^3

لیگاند L^3 به دست آمده به وسیله آنالیز عنصری، طیف‌بینی IR و $^1\text{HNMR}$ مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. برخی خواص فیزیکی لیگاند L^3 با مواد اولیه آن کاملاً متفاوت بوده است. مثلاً دمای ذوب لیگاند L^3 برابر 191°C تا 193°C ، درحالی‌که دمای ذوب 1 و 2 - بیس (2 -آمینو تیو فنیل) اتان برابر 75°C و دمای ذوب 2 -آمینو تیو فنل 27°C است. 1 و 2 - بیس (2 -آمینو تیو فنیل) اتان و لیگاند L^3 در آب حل نمی‌شود. در ضمن 1 و 2 - بیس (2 -آمینو تیو فنیل) اتان رسوب سفید رنگ ولی لیگاند L^3 رسوب زرد رنگ است.

۳-۵-۲-۱- آنالیز عنصری لیگاند L^3

نتایج حاصل از آنالیز عنصری لیگاند L^3 در جدول ۳-۷ آورده شده است.

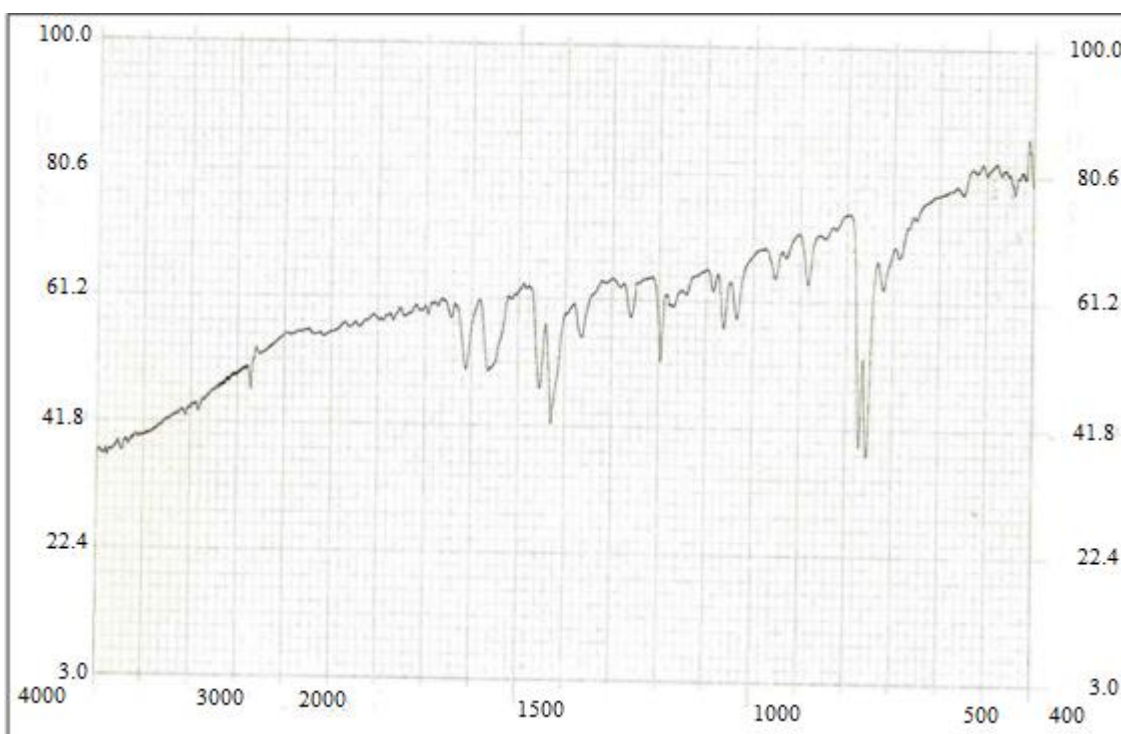
جدول ۳-۷ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^3

درصد وزنی	C	H	N
مقدار اندازه گیری شده	57/64	3/01	4/77
مقدار محاسبه شده	56/94	3/38	4/74

با توجه به مقادیر جدول ۳-۷ معلوم شد که مقدار اندازه گیری شده به وسیله آزمایش آنالیز عنصری به داده های محاسباتی نزدیک است، بنابراین فرمول مولکولی لیگاند را می‌توان به صورت $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_4$ در نظر گرفت.

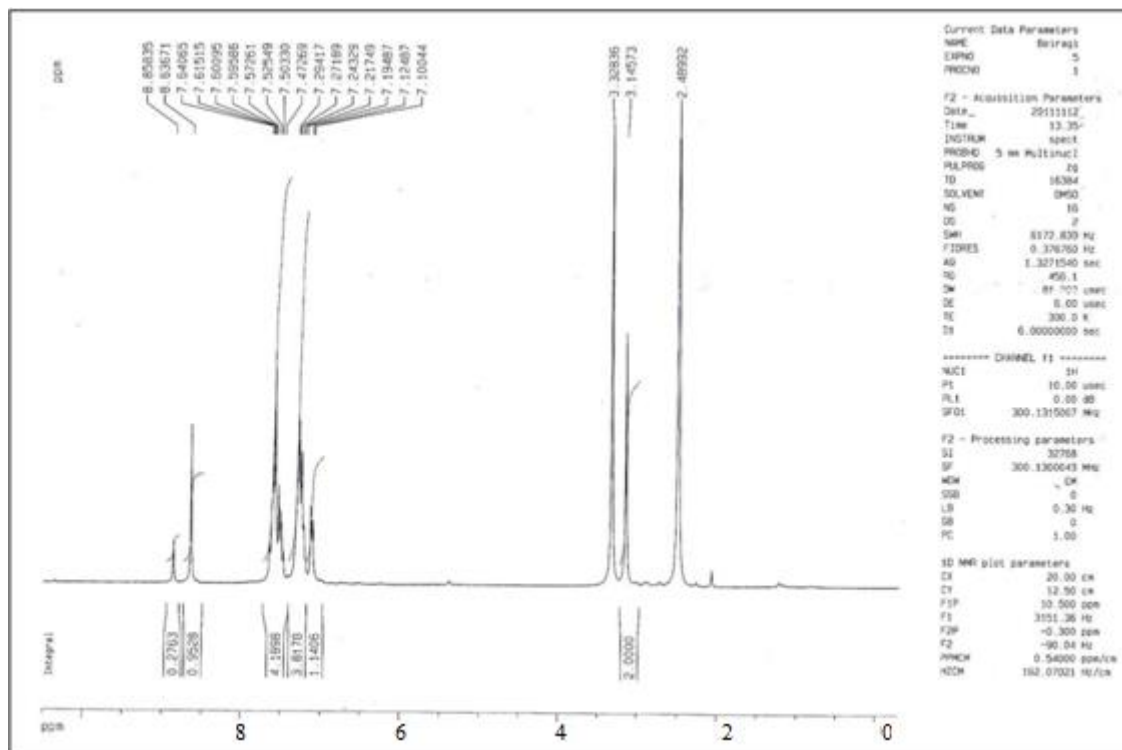
۳-۵-۲- طیف IR لیگاند L^3

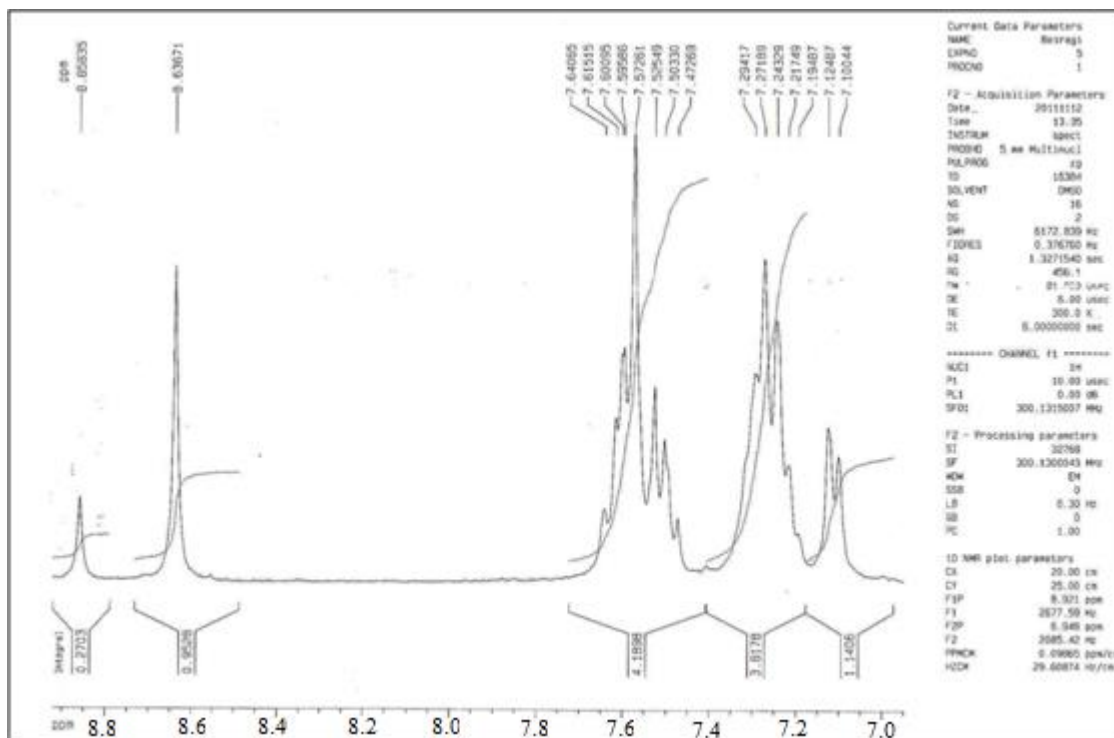
طیف IR لیگاند L^3 در شکل ۳-۲۷ نشان داده شده است. نواری در نواحی 3200 الی 3400 cm^{-1} که مربوط به فرکانس کششی N-H است مشاهده نشد. نوار جذبی 1612 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمنی است. نوار جذبی در ناحیه 1038 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی Ar-Cl می باشد. سرانجام نوار جذبی در 776 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی S-CH₂ گروه تیوفنوکی موجود در لیگاند L^3 است.

شکل ۳-۲۷ طیف IR لیگاند L^3 ۳-۵-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند L^3

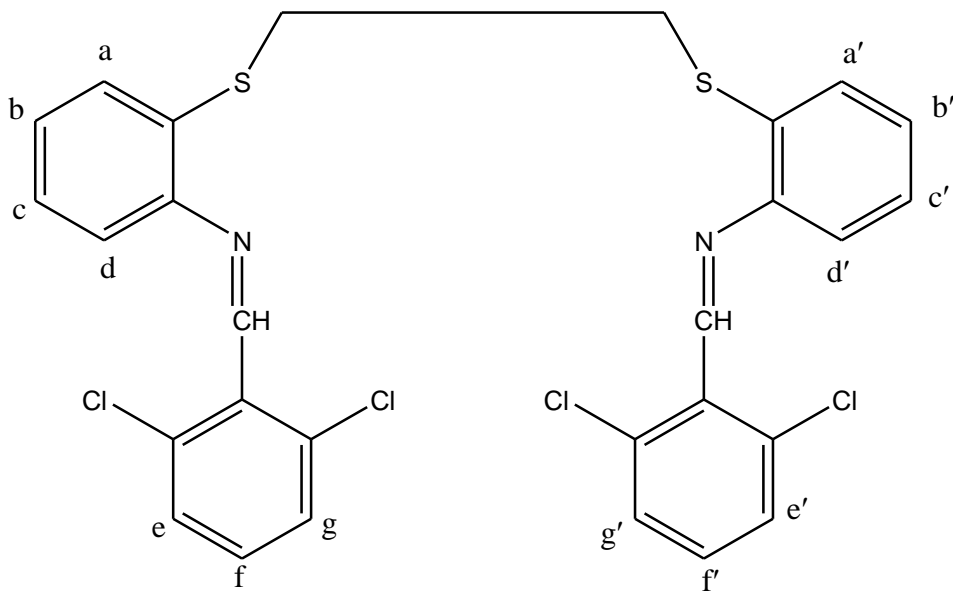
طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند L^3 در شکل ۳-۲۸ نشان داده شده است. انواع پروتونهای موجود در لیگاند L^3 در شکل ۳-۲۹ نشان داده شده است. نوار یکتایی در نواحی $8/63 \text{ ppm}$ مربوط به پروتونهای ایمنی است. نوار دوتایی در $7/10 \text{ ppm}$ مربوط به پروتونهای Ha و Ha', Hd و Hd' است. نوار سه تایی در $7/24 \text{ ppm}$

نیز مربوط به پروتونهای Hb و Hb' و Hc و Hc' است. نوار سه تایی در ۷/۵۰ ppm مربوط به پروتونهای هم ارز Hf و Hf' می‌باشد. نوار دوتایی در ۷/۶۰ ppm مربوط به پروتونهای He و He' و Hg و Hg' می‌شود. نوار یکتایی در ۳/۱۴ ppm مربوط به دو گروه متیلن هم ارز متصل به گوگرد (S-CH₂-CH₂-S) است. چرخش آزاد C-C موجب مشاهده پروتونهای حلقه مقابل با شدت پایین تر شده است.





شکل ۳-۲۸ طیف ^1H NMR لیگاند L^3 و طیف گسترده آن در محدوده ۷ تا ۹ ppm



شکل ۳-۲۹ انواع پروتونها در لیگاند L^3

3-6- بررسی و شناسایی کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{I}_2]$

از واکنش لیگاند L^3 ($\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_4$) با مس (I) یدید (CuI) با نسبت مولی یک به دو کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{I}_2]$ حاصل می‌شود. این کمپلکس به وسیله آنالیز عنصری، طیف‌بینی IR و هدایت سنجی مورد شناسایی قرار گرفت.

3-6-1- آنالیز عنصری کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{I}_2]$

نتایج حاصل از آنالیز عنصری کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{I}_2]$ در جدول 3-8 آورده شده است.

جدول 3-8 داده های تجزیه عنصری کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{I}_2]$

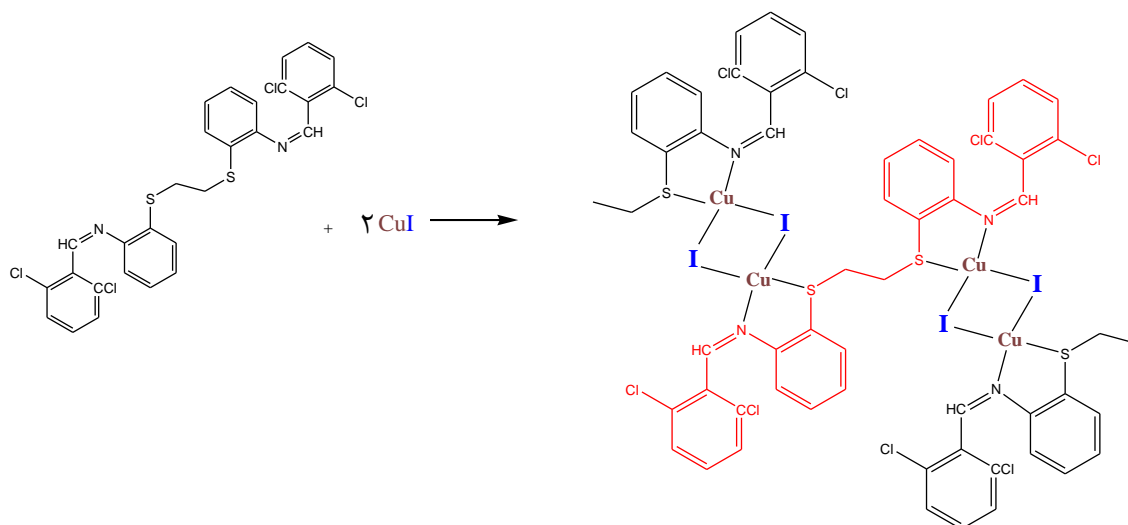
درصد وزنی	C	H	N
مقدار اندازه گیری شده	34/71	2/11	2/79
مقدار محاسبه شده	34/60	2/05	2/88

3-6-2- هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{I}_2]$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول 0.001 M کمپلکس Cu(I) در حلال DMSO داغ برابر $20/57 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ است که نشان دهنده رفتار غیر یونی ترکیب است و فرمول پیشنهادی آن بصورت $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{I}_2]$ می‌باشد.

بنابراین، نتایج حاصل از اندازه گیری برخی عناصر تشکیل دهنده کمپلکس بر اساس آنالیز عنصری با فرمول تجربی پیشنهادی $\text{Cu}_2\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_4\text{I}_2$ مطابقت می‌کند. داده های هدایت سنجی کمپلکس در

حلال DMSO نشان از یک ترکیب غیر یونی را می‌دهد. به این ترتیب پیشنهاد می‌شود که لیگاند چهار دندان L^3 به صورت دو گروه دو دندان مستقل عمل کرده به طوری که هر گروه دو دندان از سوی اتم گوگرد تیوفنوکی و اتم نیتروژن آزومتین حلقه بنزن به یون Cu^+ متصل می‌شود و جهت رعایت ساختار چهار وجهی در اطراف هر یون فلزی دو یون یدید نیاز است که همزمان به دو یون Cu^+ متصل گردد. پس هر یون I^- همزمان به دو یون Cu^+ متصل گردیده و پیوند پل سه مرکزی دو الکترونی ایجاد می‌کند. داده های هدایت سنجی کمپلکس نیز اتصال I^- در قشر کئوردیناسیون داخلی را تأیید می‌کند. در نتیجه ساختار پیشنهادی کمپلکس به همراه واکنش تهیه آن در شکل ۳-۳۰ نشان داده شده است.

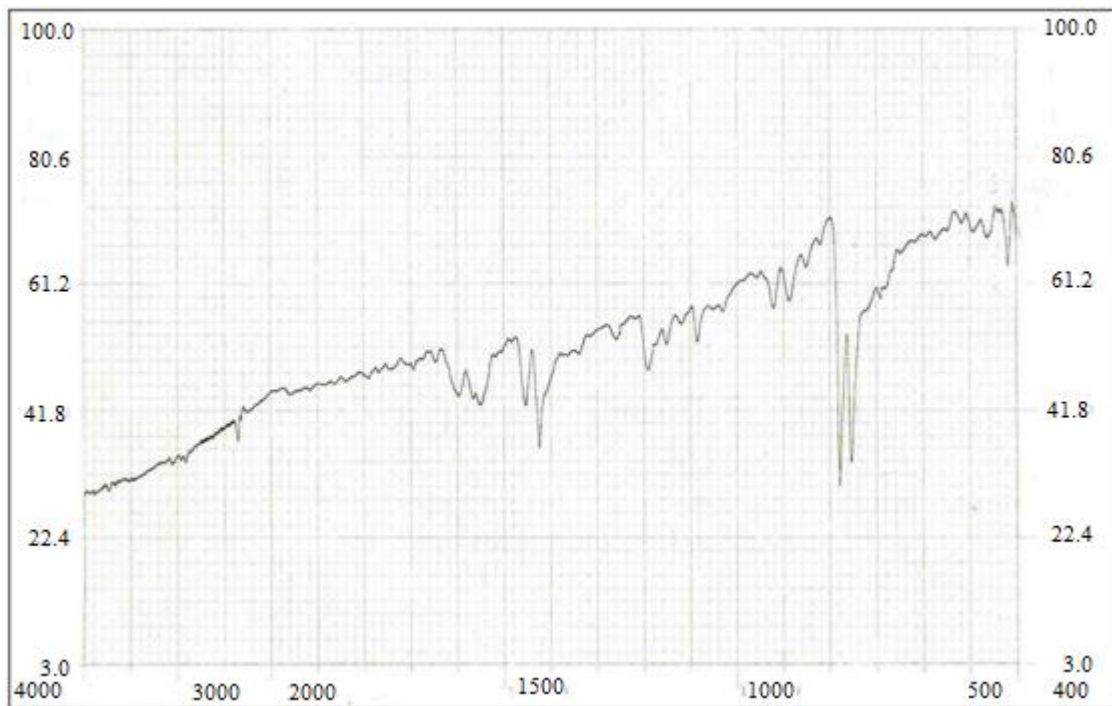


شکل ۳-۳۰ واکنش تهیه کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$ از لیگاند L^3

۳-۶-۳- طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$

طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$ در شکل ۳-۳۱ نشان داده شده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمینی از 1612 cm^{-1} در لیگاند به 1600 cm^{-1} در کمپلکس جا به جا شده است که نشانه اتصال کئوردینه نیتروژن آزومتین به یون فلزی مس است. نوار جذبی در ناحیه 1030 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی Ar-Cl است که بسیار ضعیف می‌باشد. نوار جذبی در 780 cm^{-1} مربوط به فرکانس

کششی $-S-CH_2$ گروه تیوفنوکسی است که نسبت به لیگاند (775 cm^{-1}) حدود 5 cm^{-1} به فرکانس بالاتر جا به جا شده است. این تغییر فرکانس دلیلی بر اتصال اتم گوگرد تیوفنوکسی به یون فلزی مس است. سرانجام وجود یک نوار جذبی جدید در ناحیه 420 cm^{-1} مربوط فرکانس کششی اتصال Cu-N در کمپلکس است.

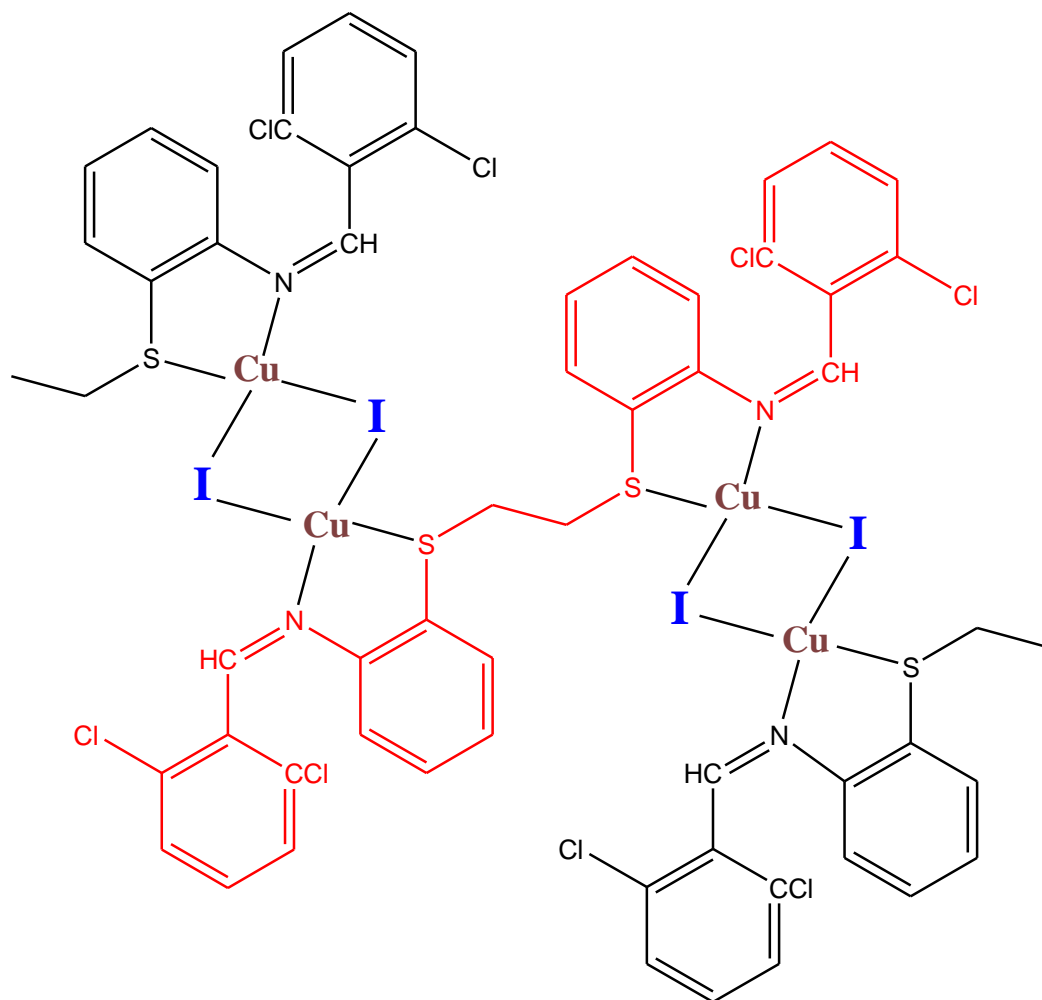


شکل ۳-۳۱ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$

3-۶-۴- نتیجه گیری

با توجه به آنالیز عنصری و هدایت سنجی فرمول پیشنهادی کمپلکسی از لیگاند L^3 با مس به صورت $[Cu_2(L^3)I_2]$ بوده است. از طرفی با توجه به داده های طیف IR لیگاند چهار دندان L^3 به صورت دو گروه دو دندان از سوی اتمهای گوگرد تیوفنوکسی و نیتروژن آزومتین به یون فلزی متصل شده و دو یون I^- نیز

همزمان بین دو یون فلز مس پل ایجاد کرده و در اطراف هر یون ساختار چهار وجهی تشکیل می‌شود (شکل ۳-۳۲).



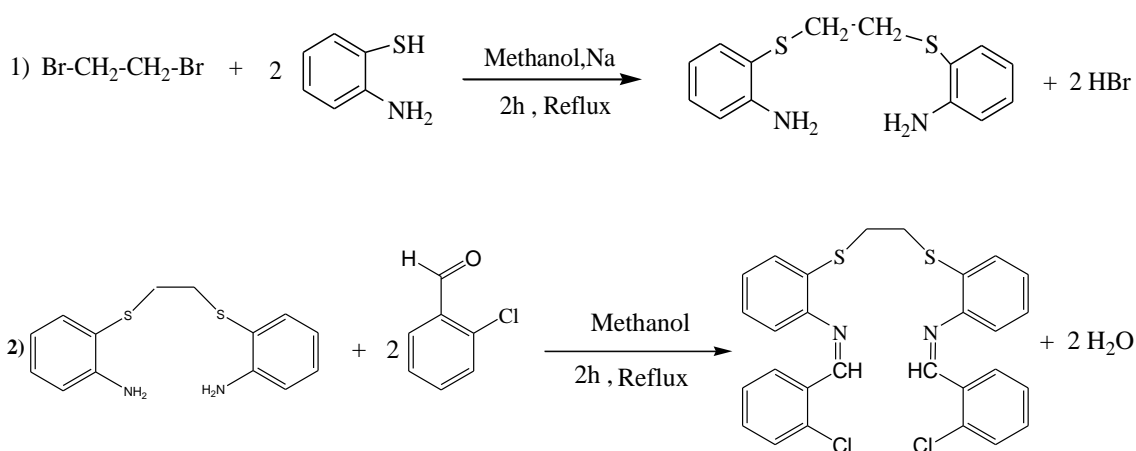
شکل ۳-۳۲ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$

۳-۷- بررسی و شناسایی N', N - بیس (۲- کلرو بنزیلیدین) - او۱ - بیس (۲) -

آمینو تیو فنیل) اتان (L^4)

۳-۷-۱- واکنش تهیه لیگاند L^4

لیگاند L^4 از واکنش سه جزء ۱ و ۲- دی برمواتان ($C_2H_4Br_2$)، ۲-آمینوتیوفنل (C_6H_7NS) و ۲-کلروبنزالدهید (C_7H_5OCl) با نسبت مولی ۱:۲:۲ در حلال استونیتریل طبق واکنش دو مرحله‌ای زیر تهیه می‌شود (شکل ۳-۳۳):

شکل ۳-۳۳ واکنش تهیه لیگاند L^4

واکنش تهیه لیگاند L^4 شامل واکنش دو مول آلدئید با یک مول ترکیب دی‌آمین است که در پی آن با حذف دو مولکول آب لیگاند L^4 به دست می‌آید.

۳-۷-۲- شواهد تشکیل لیگاند L^4

لیگاند L^4 به دست آمده به وسیله آنالیز عنصری، طیف‌بینی IR و $^1H NMR$ مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. برخی خواص فیزیکی لیگاند L^4 با مواد اولیه آن کاملاً متفاوت بوده است. مثلاً دمای ذوب لیگاند L^4 برابر $173^\circ C$ تا $175^\circ C$ ، در حالیکه دمای ذوب ۱ و ۲- بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان برابر $75^\circ C$ و

دمای ذوب ۲-آمینو تیو فنل 27°C است. ۲و۱- بیس(۲-آمینو تیو فنیل) اتان و لیگاند L^4 در آب حل نمی‌شود. در ضمن ۲و۱- بیس(۲-آمینو تیو فنیل) اتان رسوب سفید رنگ ولی لیگاند L^4 رسوب زرد رنگ است.

۳-۷-۲-۱- آنالیز عنصری لیگاند L^4

نتایج حاصل از آنالیز عنصری لیگاند L^4 در جدول ۳-۹ آورده شده است.

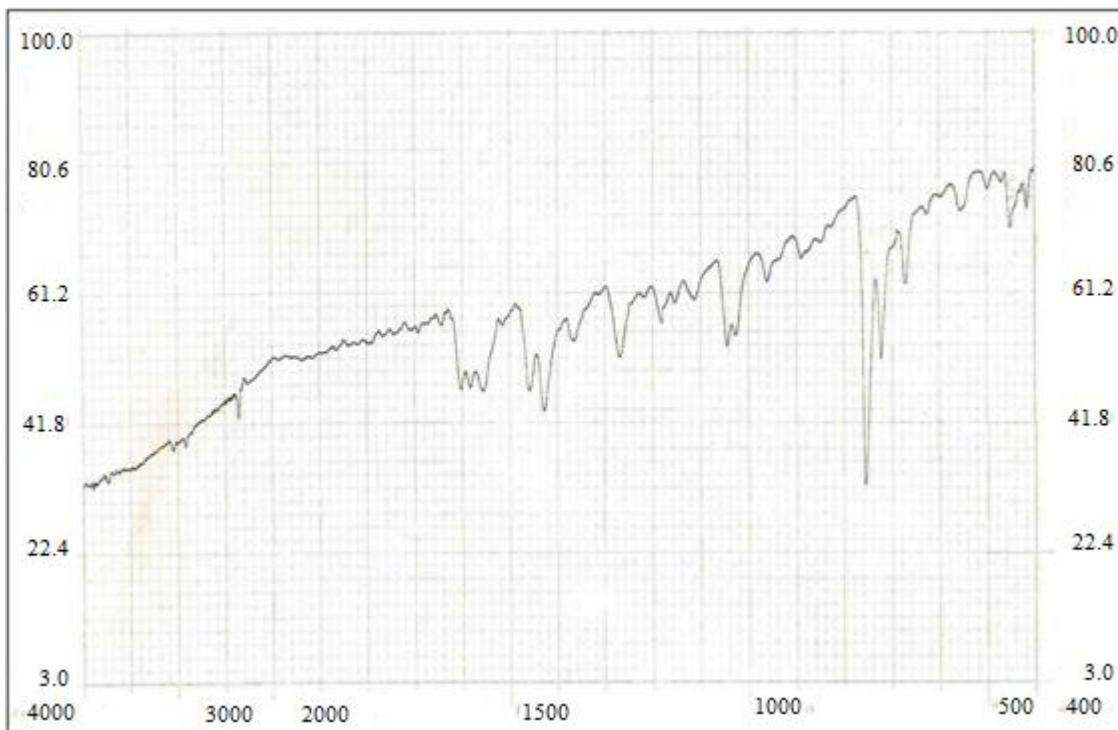
جدول ۳-۹ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^4

درصد وزنی	C	H	N
مقدار اندازه گیری شده	63/94	3/92	4/97
مقدار محاسبه شده	64/94	4/21	5/36

با توجه به مقادیر جدول ۳-۹ معلوم شده که مقادیر اندازه گیری شده به وسیله آزمایش آنالیز عنصری به داده های محاسباتی نزدیک است، بنابراین فرمول مولکولی لیگاند را می‌توان به صورت $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ در نظر گرفت.

۳-۷-۲-۲- طیف IR لیگاند L^4

طیف IR لیگاند L^4 در شکل ۳-۳۴ نشان داده شده است. نواری در نواحی 3200 الی 3400 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی N-H مشاهده نشده است. نوار جذبی 1603 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}=\text{N}$ ایمنی است. نوار جذبی در ناحیه 1040 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی Ar-Cl می‌باشد. سرانجام نوار جذبی در 758 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی -S-CH_2 گروه تیوفنوکسی موجود در لیگاند L^4 است.

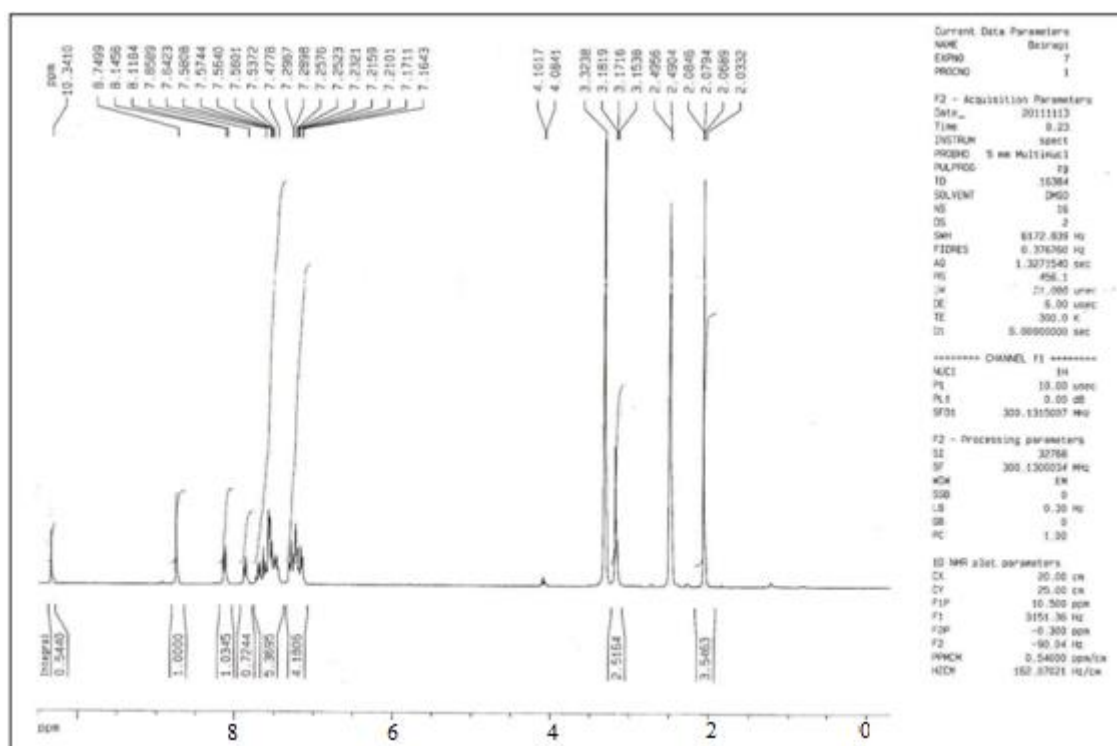


شکل ۳-۳۴ طیف IR لیگاند L^4

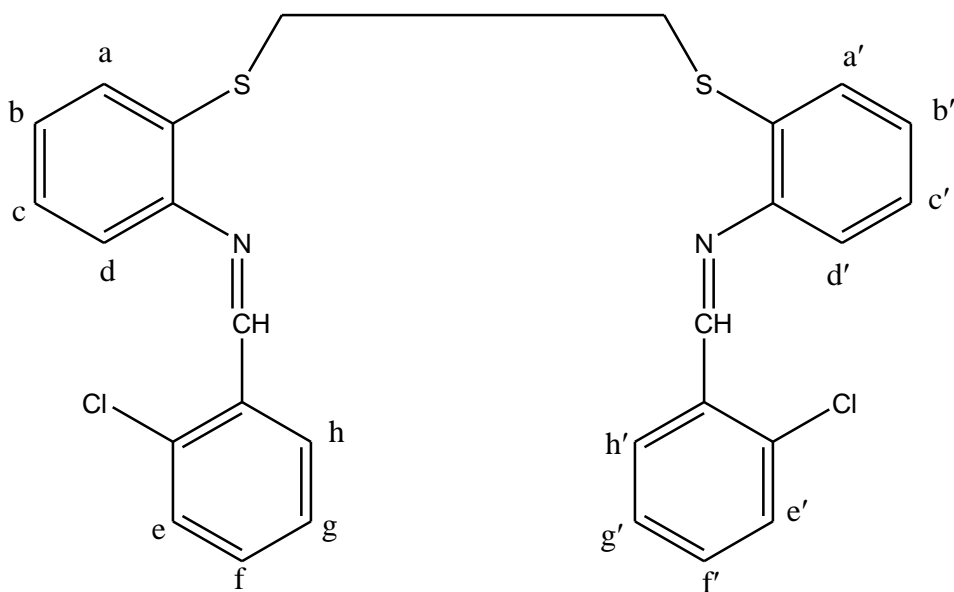
۳-۲-۷-۳-۳ طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند L^4

طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند L^4 در شکل ۳-۳۵ نشان داده شده است. انواع پروتونهای موجود در لیگاند L^4 در شکل ۳-۳۶ نشان داده شده است. نوار یکتایی مشاهده شده در ناحیه $8/74 \text{ ppm}$ مربوط به پروتونهای گروه آزومتین یعنی CH=N است. پروتونهای آروماتیک به دو دسته تقسیم می‌شوند: پروتونهای حلقه ۲- کلرو بنزآلدهید با کمبود الکترون در میدان پایین تر در مقابل پروتونهای حلقه ۲-آمینو تیوفنیل غنی از الکترون در میدان بالاتر ظاهر شده اند. دو نوار سه تایی در $8/11 \text{ ppm}$ مربوط به پروتونهای He و He' و نوار سه تایی دیگر در $7/64 \text{ ppm}$ مربوط به پروتونهای هم ارز Hf و Hf' و Hg و Hg' و نوار دوتایی در $7/55 \text{ ppm}$ مربوط به پروتونهای Hh و Hh' حلقه ۲- کلرو بنزآلدهید است.

پروتونهای حلقه ۲-آمینو تیو فنیل در میدان پایین تر یعنی دو نوار سه تایی در نواحی ۷/۴۸ و ۷/۱۲ ppm و یک نوار دوتایی در ۷/۱۶ ppm مشاهده شده است. نوار اولی مربوط به پروتونهای Ha و Ha'، نوار دوم مربوط به پروتونهای هم ارز Hb و Hb' و Hc و Hc' و نوار آخری مربوط به پروتونهای Hd و Hd' حلقه ۲-آمینو تیو فنیل است. در این ترتیب دو گروه متیلن متصل به گوگرد هم ارز مشاهده نشده اند. یکی از آنها در ناحیه ۳/۱۸ ppm و دیگری در ۳/۱۵ ppm ظاهر شده اند.



شکل ۳-۳۵ طیف ^1H NMR لیگاند L^4



شکل ۳-۳۶ انواع پروتون ها در لیگاند L^4

۳-۸- شناسایی کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$

از واکنش لیگاند L^4 ($C_{28}H_{22}N_2S_2Cl_2$) با مس (I) یدید (CuI) با نسبت مولی یک به دو کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$ حاصل می‌شود. این کمپلکس به وسیله آنالیز عنصری، طیف‌بینی IR و هدایت سنجی مورد شناسایی قرار گرفت.

۳-۸-۱- آنالیز عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$

نتایج حاصل از آنالیز عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$ در جدول ۳-۱۰ آورده شده است.

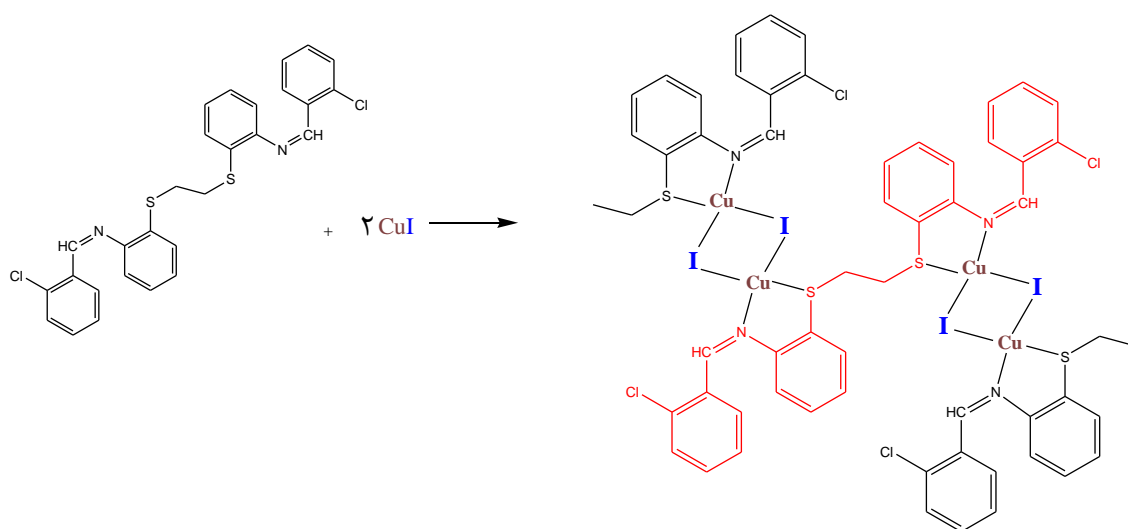
جدول ۳-۱۰ داده های آنالیز عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$

درصد وزنی	C	H	N
مقدار اندازه گیری شده	37/11	2/29	2/98
مقدار محاسبه شده	37/25	2/43	3/10

۳-۸-۲- هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{I}_2]$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول 0.001 M کمپلکس Cu(I) در حلال DMSO داغ برابر $24/34 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ بوده که نشان دهنده رفتار غیر یونی ترکیب است و فرمول پیشنهادی آن بصورت $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{I}_2]$ می باشد.

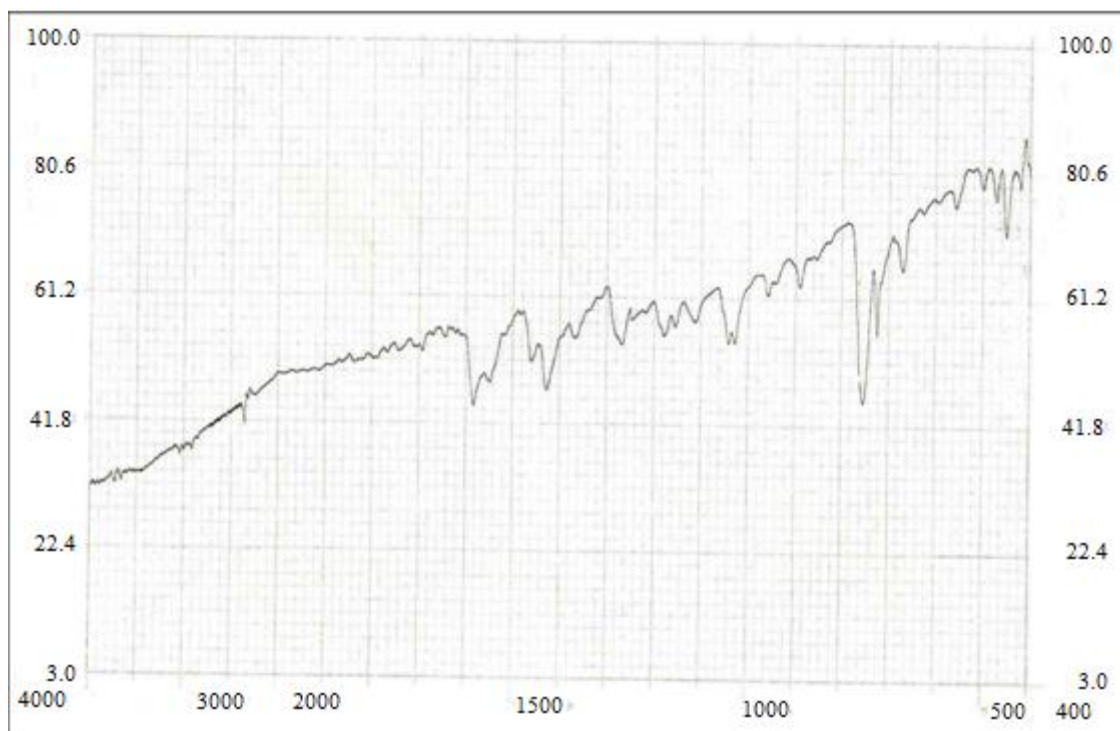
از طرفی برخی عناصر تشکیل دهنده کمپلکس بر اساس آنالیز عنصری با فرمول تجربی پیشنهادی $\text{Cu}_2\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ مطابقت می کند. داده های هدایت سنجی کمپلکس در حلال DMSO نشان از یک ترکیب غیر یونی می دهد. به این ترتیب پیشنهاد می شود که لیگاند چهار دندانه L^4 به صورت دو گروه دو دندانه مستقل عمل کرده به طوری که هر گروه دو دندانه از سوی اتم گوگرد تیوفنوکسی و اتم نیتروژن آزومتین حلقه بنزن به یون Cu^+ متصل می شود و جهت رعایت ساختار چهار وجهی در اطراف هر یون فلزی دو یون یدید نیاز است که همزمان به دو یون Cu^+ متصل گردد. پس هر یون I^- همزمان به دو یون Cu^+ متصل گردیده و پیوند پل سه مرکزی دو الکترونی ایجاد می کند. داده های هدایت سنجی کمپلکس نیز اتصال I^- در قشر کئوردیناسیون داخلی را تأیید می کند. در نتیجه ساختار پیشنهادی کمپلکس به همراه واکنش تهیه آن در شکل ۳-۳۷ نشان داده شده است.



شکل ۳-۳۷ واکنش تهیه کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{I}_2]$ از لیگاند L^4

۳-۸-۳- طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{I}_2]$

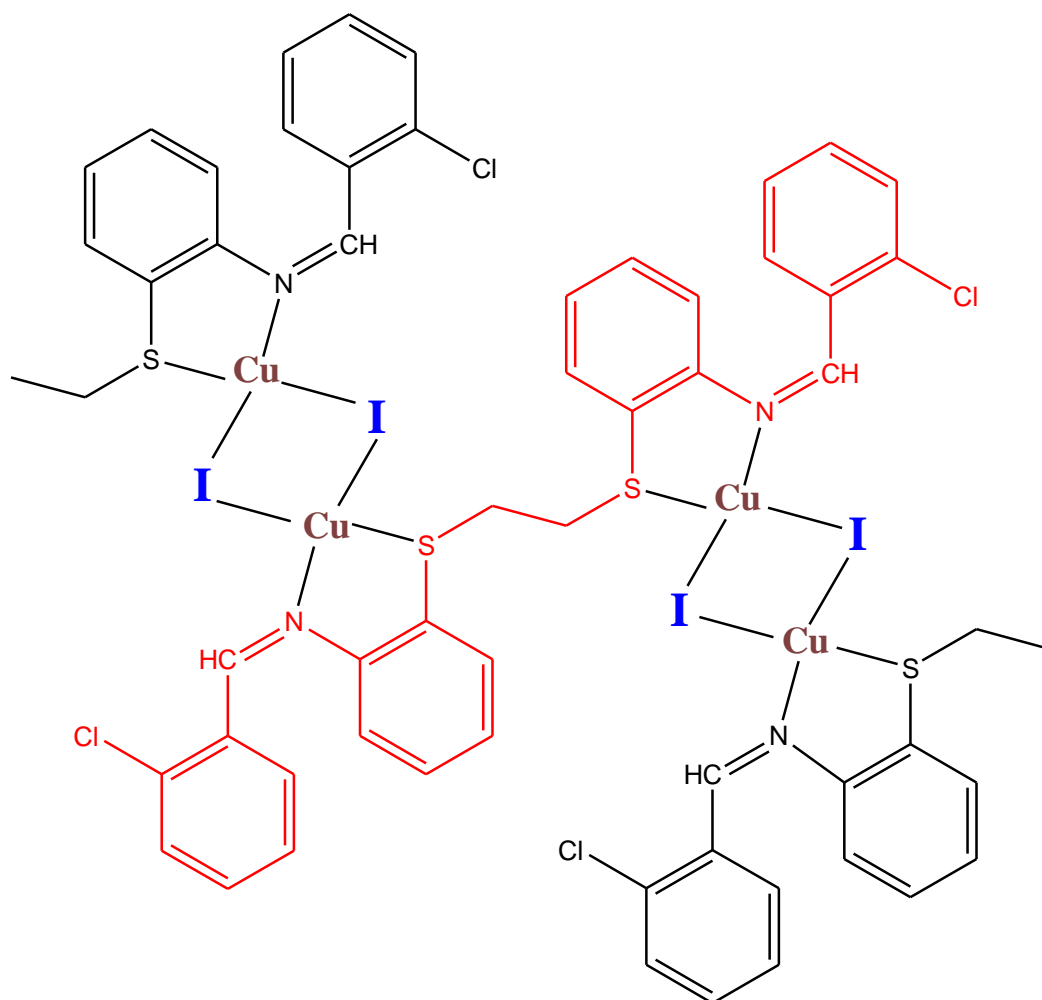
طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{I}_2]$ در شکل ۳-۳۸ نشان داده شده است. نوار جذبی مربوط ارتعاش کششی C=N ایمنی از 1603 cm^{-1} در لیگاند به 1584 cm^{-1} در کمپلکس جا به جا شده است که نشانه اتصال کئوردینه نیتروژن آزومتین به یون فلزی مس است. نوار جذبی در ناحیه 1040 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی Ar-Cl می باشد. نوار جذبی مشاهده شده در 758 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی S-CH₂- گروه تیوفنوکی موجود در لیگاند L⁴ متصل به یون فلزی است. سرانجام وجود یک نوار جذبی جدید در ناحیه 450 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی Cu-N در کمپلکس است.



شکل ۳-۳۸ طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{I}_2]$

۳-۸-۴- نتیجه گیری

با توجه به آنالیز عنصری و هدایت سنجی فرمول پیشنهادی کمپلکسی از لیگاند L^4 با مس به صورت $[Cu_2(L^4)I_2]$ است. از طرفی با توجه به داده های طیف IR لیگاند چهار دندان L^4 به صورت دو گروه دو دندان از سوی اتمهای گوگرد تیوفنوکسی و نیتروژن آزومتین به یون فلزی متصل شده و دو یون I^- نیز همزمان بین دو یون فلز مس پل ایجاد کرده و در اطراف هر یون ساختار چهار وجهی تشکیل می شود (شکل ۳-۳۹).

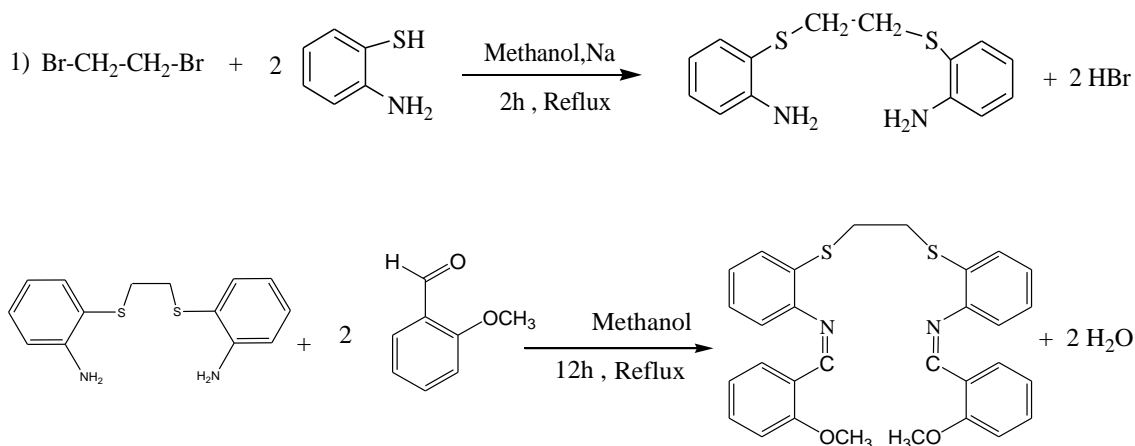
شکل ۳-۳۹ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$

۹-۳- بررسی و شناسایی N', N - بیس (۲- متوکسی بنزیلیدین) - ۱ا - ۲ا - بیس (۲-)

آمینو تیوفنیل (اتان L⁵)

۳-۹-۱- واکنش تهیه لیگاند L⁵

لیگاند L⁵ از واکنش سه جزء ۱ا - ۲ا - دی برمواتان (C₂H₄Br₂)، ۲-آمینوتیوفنیل (C₆H₇NS) و ۲- متوکسی بنزالدهید (C₇H₅OCl) با نسبت مولی ۲:۲:۱ در حلال استونیتریل طبق واکنش دو مرحله‌ای زیر تهیه می‌شود (شکل ۳-۴۰):



شکل ۳-۴۰ واکنش تهیه لیگاند L⁵

واکنش تهیه لیگاند L⁵ شامل واکنش دو مول آلدهید با یک مول ترکیب دی‌آمین است که در پی آن با حذف دو مولکول آب، لیگاند L⁵ بدست می‌آید.

۳-۹-۲- شواهد تشکیل لیگاند L^5

لیگاند L^5 به دست آمده به وسیله آنالیز عنصری، طیف‌بینی IR، $^1\text{HNMR}$ و $^{13}\text{CNMR}$ مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. برخی خواص فیزیکی لیگاند L^5 با مواد اولیه آن کاملاً متفاوت بوده است. مثلاً دمای ذوب لیگاند L^5 برابر 167°C تا 169°C ، در حالیکه دمای ذوب 2 و 1 - بیس (2 -آمینو تیو فنیل) اتان برابر 75°C و دمای ذوب 2 -آمینو تیو فنل 27°C است. 2 و 1 - بیس (2 -آمینو تیو فنیل) اتان و لیگاند L^5 در آب حل نمی‌شود. در ضمن 2 و 1 - بیس (2 -آمینو تیو فنیل) اتان رسوب سفید رنگ ولی لیگاند L^5 رسوب زرد رنگ است.

۳-۹-۲-۱- آنالیز عنصری لیگاند L^5

نتایج حاصل از آنالیز عنصری لیگاند L^5 در جدول ۳-۱۱ آورده شده است.

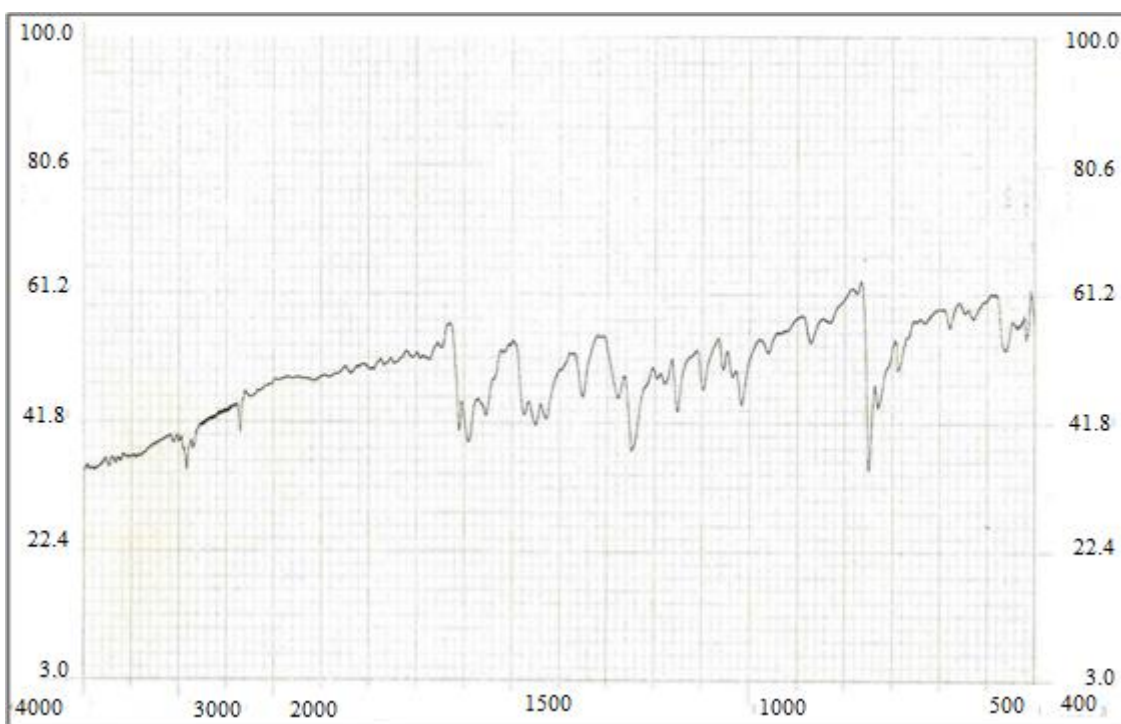
جدول ۳-۱۱ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^5

درصد وزنی	C	H	N
مقدار اندازه گیری شده	70/03	5/30	5/40
مقدار محاسبه شده	70/31	5/46	5/46

با توجه به مقادیر جدول ۳-۱۱ معلوم شد که مقدار اندازه گیری شده به وسیله آزمایش آنالیز عنصری به داده های محاسباتی نزدیک است، بنابراین فرمول مولکولی لیگاند را می‌توان به صورت $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ در نظر گرفت.

L⁵ - ۲-۲-۹-۳ طیف IR لیگاند

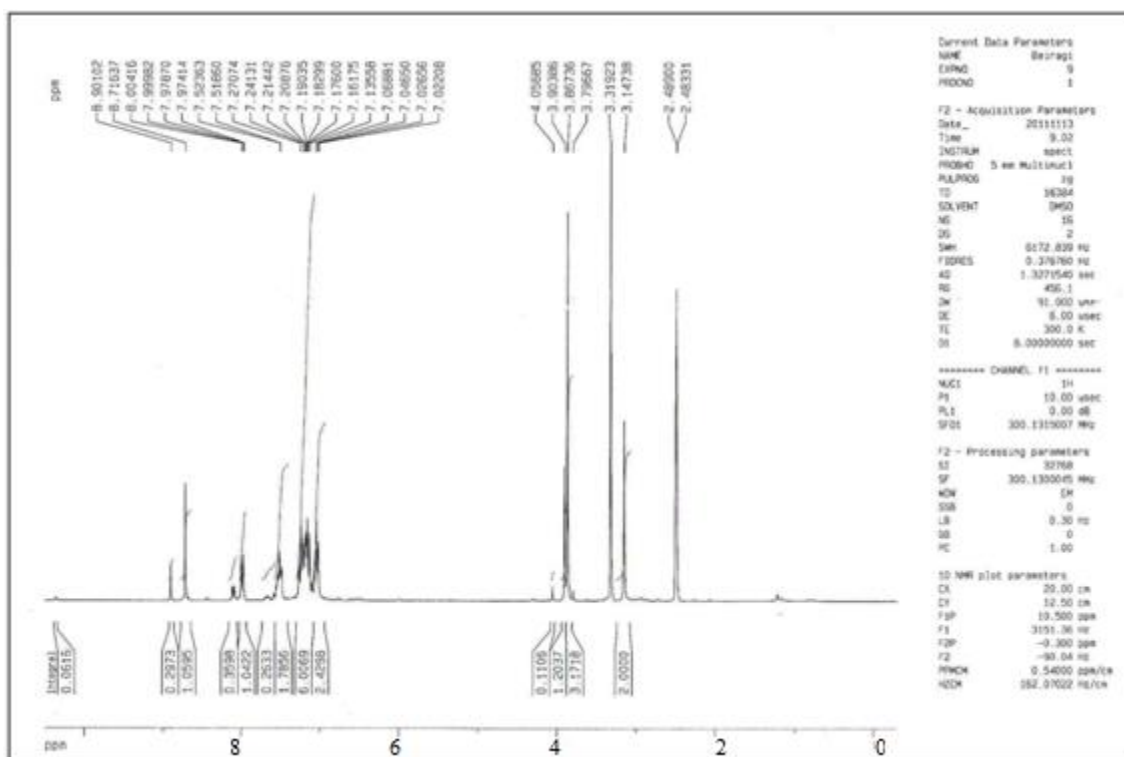
طیف IR لیگاند L⁵ در شکل ۳-۴۱ نشان داده شده است. نواری در نواحی ۳۲۰۰ الی ۳۴۰۰ cm⁻¹ مربوط به فرکانس کششی N-H مشاهده نشده است. نوار جذبی در ناحیه ۲۹۱۲ cm⁻¹ مربوط به فرکانس کششی متیل متصل به اکسیژن گروه متوکسی می‌باشد. نوار جذبی ۱۶۱۲ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمنی است. نوار جذبی در ناحیه ۱۰۵۶ cm⁻¹ مربوط به فرکانس کششی Ar-O-CH₃ می‌باشد [67]. سرانجام نوار جذبی در ۷۵۰ cm⁻¹ مربوط به فرکانس کششی -S-CH₂ گروه تیوفنوکسی موجود در لیگاند L⁵ است.

شکل ۳- ۴۱ طیف IR لیگاند L⁵

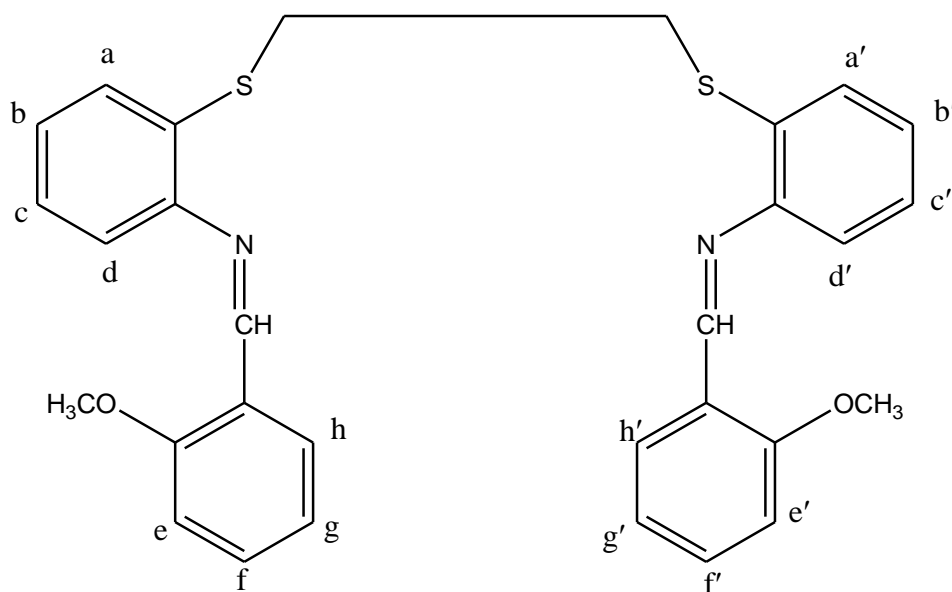
۳-۹-۲-۳- طیف $^1\text{HNMR}$ و $^{13}\text{CNMR}$ لیگاند L^5

طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند L^5 در شکل ۳-۴۲ نشان داده شده است. نوار یکتایی در ناحیه ۸/۷۱ ppm مربوط به پروتونهای ایمینی است. انواع پروتونهای موجود در لیگاند L^5 در شکل ۳-۴۳ نشان داده شده است. دو نوار سه تایی در ۷/۹۷ و ۷/۵۲ ppm و یک نوار دوتایی در ۷/۲۷ ppm مربوط به پروتونهای حلقه ۲- متوکسی بنزآلدهید است. نوار اول مربوط به پروتونهای He و He'، نوار دوم مربوط به پروتونهای هم ارز Hf و Hf'، Hg و Hg' و نوار سوم مربوط به پروتونهای Hh و Hh' حلقه ۲- متوکسی بنزآلدهید است. در ضمن دو نوار سه تایی در ۷/۱۹ و ۷/۱۳ ppm به ترتیب مربوط به پروتونهای Ha و Ha' و پروتونهای هم ارز Hb و Hb'، Hc و Hc' حلقه ۲-آمینو تیو فنیل می باشد. نوار دوتایی در ۷/۰۲ ppm را می توان به پروتونهای Hd و Hd' حلقه ۲-آمینو تیو فنیل نسبت داد. سرانجام نواری در ناحیه ۳/۱۴ ppm مربوط به پروتونهای گروه های متیلن متصل به گوگرد است.

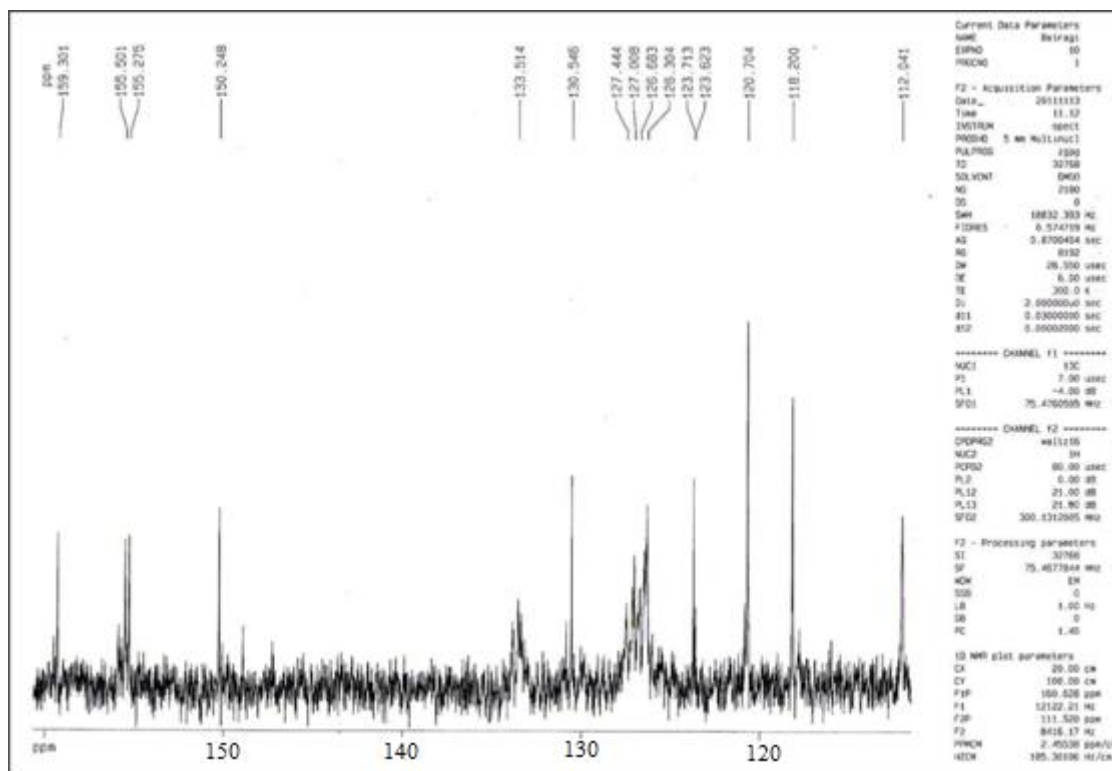
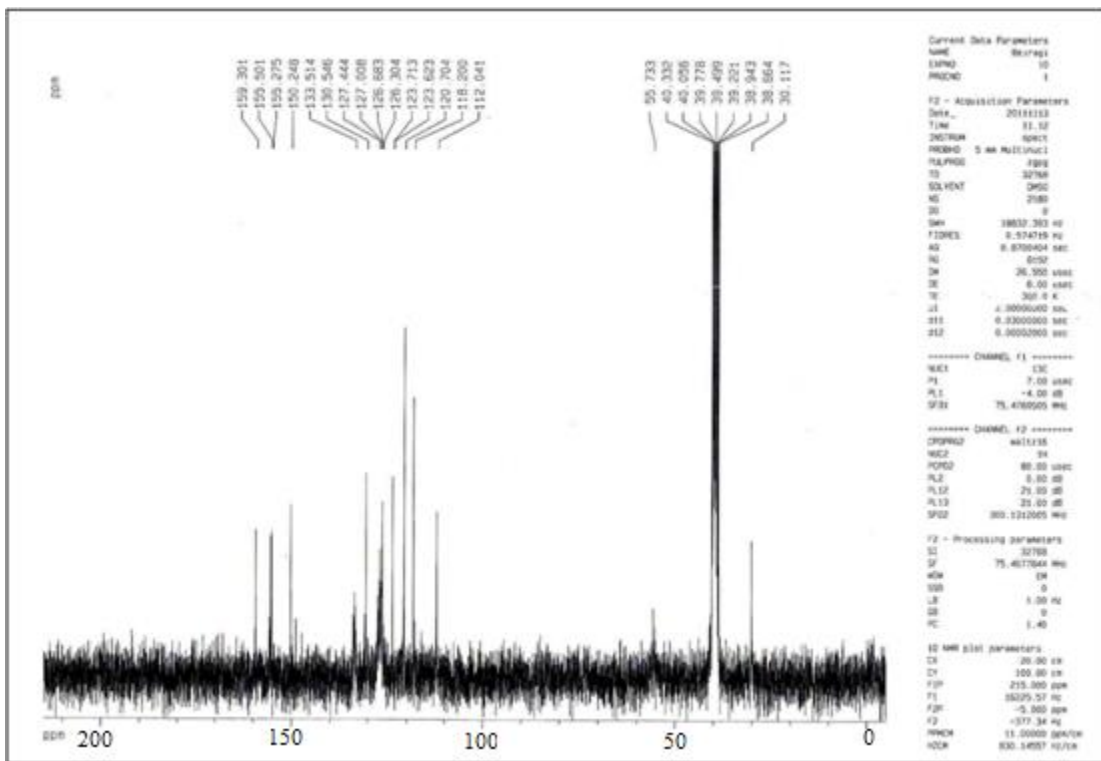
طیف $^{13}\text{CNMR}$ لیگاند L^5 در شکل ۳-۴۴ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می کنید ۱۵ نوع کربن در طیف $^{13}\text{CNMR}$ مشاهده می شود که با ۱۵ نوع کربن موجود در لیگاند مطابقت دارد. نوار ۳۰/۱۱ ppm در طیف $^{13}\text{CNMR}$ لیگاند L^5 مربوط به اتمهای کربن گروه های CH_2S - متصل به گوگرد است. نوار موجود در ۵۵/۷۳ ppm نیز مربوط به کربن متیل گروه متوکسی می باشد. نوارهای موجود در فواصل ۱۱۲/۰۴ الی ۱۵۵/۵۰ ppm مربوط به دوازده اتم کربن حلقه آروماتیک ۲-آمینو تیو فنل و بنزآلدهید است. نوار ۱۵۹/۳۰ ppm مربوط به اتمهای کربن (C=N) گروه ایمینی می باشد.



شکل ۳-۴۲ طیف ^1H NMR لیگاند L^5



شکل ۳-۴۳ انواع پروتون ها در لیگاند L^5



شکل ۳-۴۴ طیف ^{13}C NMR لیگاند L^5 و طیف گسترده آن ها در محدوده ۱۱۰ الی ۱۶۰ ppm

۳-۱۰-۱- شناسایی کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$ ۳-۱۰-۱-۱- آنالیز عنصری کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$

نتایج حاصل از آنالیز عنصری کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$ در جدول ۳-۱۲ آورده شده است.

جدول ۳-۱۲ داده های تجزیه عنصری کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$

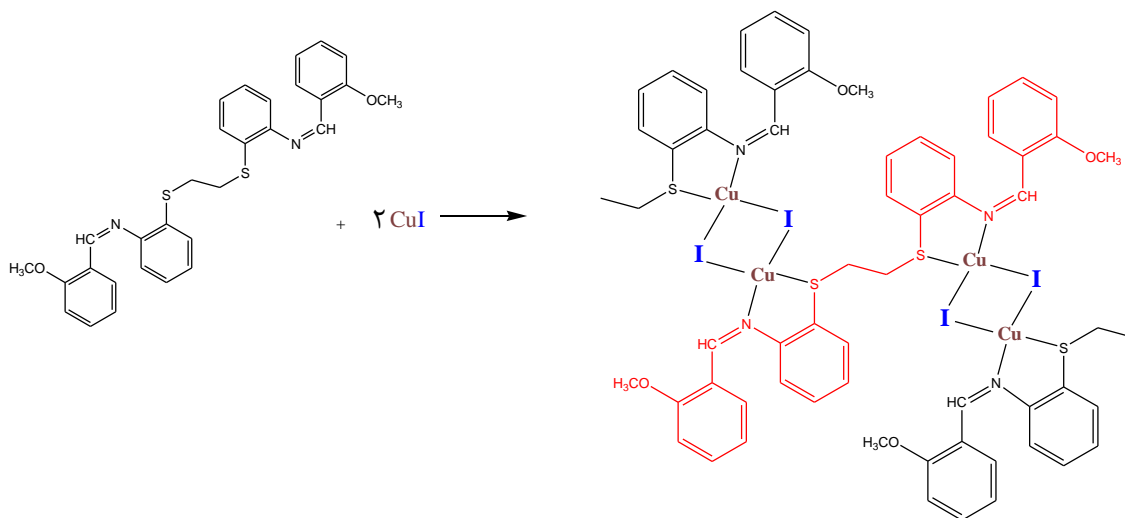
درصد وزنی	C	H	N
مقدار اندازه گیری شده	40/18	3/05	3/17
مقدار محاسبه شده	40/31	3/13	3/13

۳-۱۰-۲- هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول 0.001 M کمپلکس Cu(I) در حلال DMSO داغ برابر $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ است. با توجه به این هدایت مولی، کمپلکس غیر الکترولیت بوده و فرمول پیشنهادی آن به صورت $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$ می باشد.

از طرفی برخی عناصر تشکیل دهنده کمپلکس بر اساس آنالیز عنصری با فرمول تجربی پیشنهادی $\text{Cu}_2\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ مطابقت می کند. داده های هدایت سنجی کمپلکس در حلال DMSO نشان از یک ترکیب غیر یونی می دهد. به این ترتیب پیشنهاد می شود که لیگاند چهار دندانه L^5 به صورت دو گروه دو دندانه مستقل عمل کرده به طوری که هر گروه دو دندانه از سوی اتم گوگرد تیوفنوکی و اتم نیتروژن آزومتین حلقه بنزن به یون Cu^+ متصل می شود و جهت رعایت ساختار چهار وجهی در اطراف هر یون فلزی دو یون یدید نیاز است که همزمان به دو یون Cu^+ متصل گردد. پس هر یون I^- همزمان به دو یون

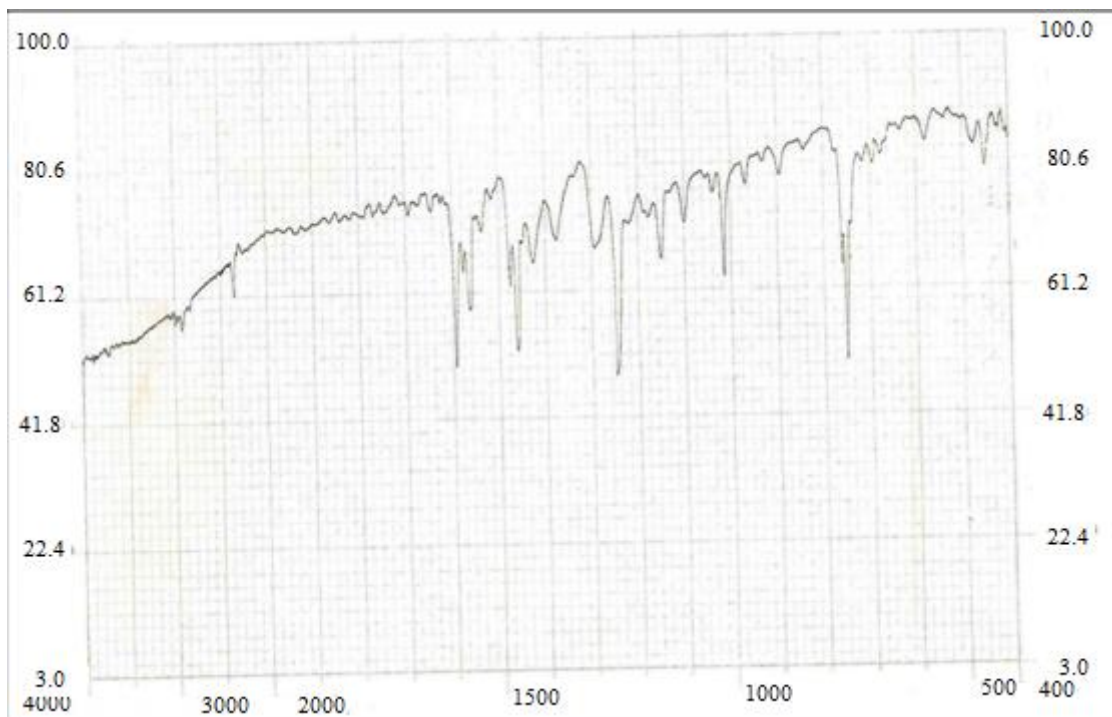
Cu^+ متصل گردیده و پیوند پل سه مرکزی دو الکترونی ایجاد می‌کند. داده‌های هدایت سنجی کمپلکس نیز اتصال I^- در قشر کئوردیناسیون داخلی را تأیید می‌کند. در نتیجه ساختار پیشنهادی کمپلکس به همراه واکنش تهیه آن در شکل ۳-۴۵ نشان داده شده است.



شکل ۳-۴۵ واکنش تهیه کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$ از لیگاند L^5

۳-۱۰-۳ طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$

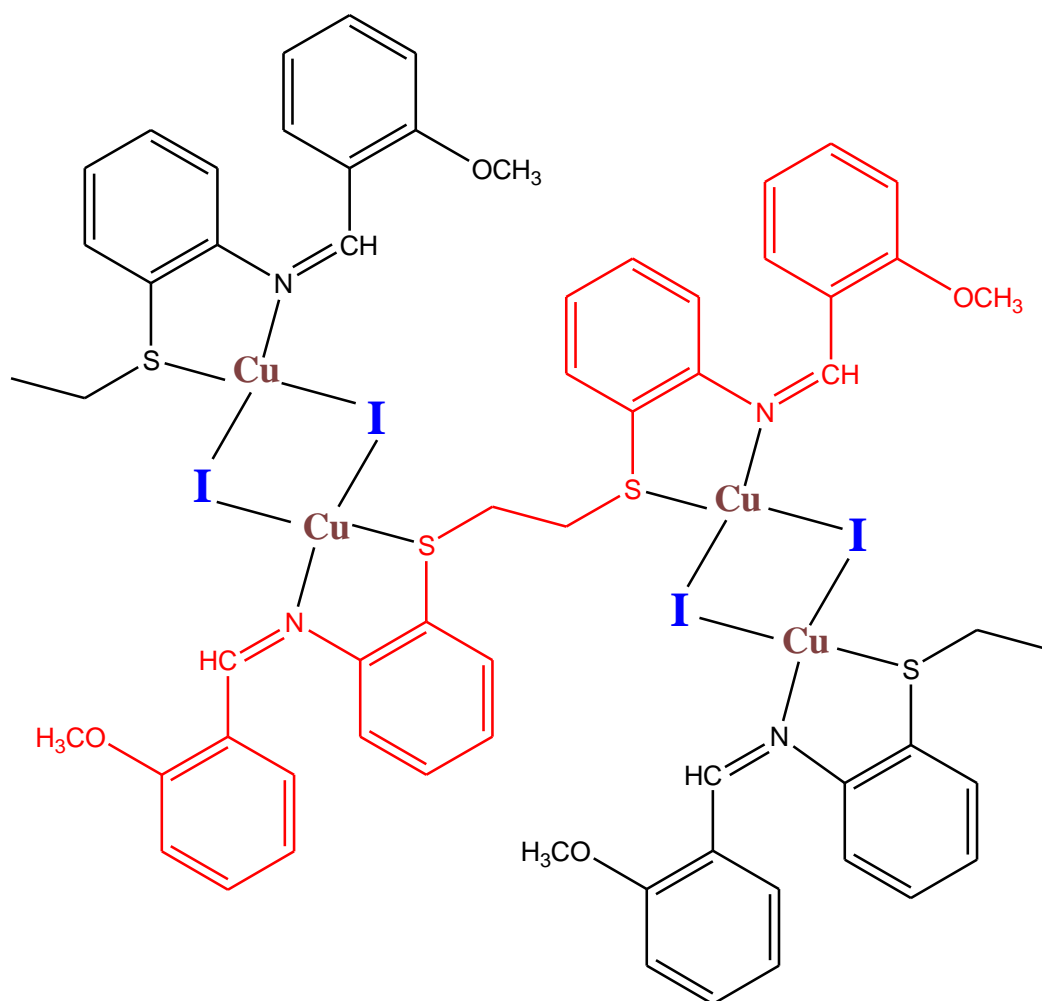
طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)\text{I}_2]$ در شکل ۳-۴۶ نشان داده شده است. نوار جذبی در 2928 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی متیل متصل به اکسیژن گروه متوکسی می‌باشد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}=\text{N}$ ایمنی از 1612 cm^{-1} در لیگاند به 1593 cm^{-1} در کمپلکس جا به جا شده است که نشانه اتصال کئوردینه نیتروژن آزومتین به یون فلزی مس است. نوار جذبی در ناحیه 1058 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی Ar-O-CH_3 می‌باشد. سرانجام نوار جذبی در 750 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی -S-CH_2 گروه تیوفنوکی موجود در لیگاند L^5 است.



شکل ۳-۴۶ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^5)I_2]$

۳-۱۰-۴- نتیجه گیری

با توجه به آنالیز عنصری و هدایت سنجی فرمول پیشنهادی کمپلکسی از لیگاند L^5 با مس به صورت $[Cu_2(L^5)I_2]$ بوده است. از طرفی با توجه به داده های طیف IR لیگاند چهار دندانه L^5 به صورت دو گروه دو دندانه از سوی اتمهای گوگرد تیوفنوکسی و نیتروژن آزومتین به یون فلزی متصل شده و دو یون I^- نیز همزمان بین دو یون فلز مس پل ایجاد کرده و در اطراف هر یون ساختار چهار وجهی تشکیل می شود (شکل ۳-۴۷).



شکل ۳-۴۷ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^5)I_2]$

نوار های جذبی مهم طیف IR لیگاند ها و کمپلکسهای آنها بر حسب cm^{-1}

ترکیب	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{-S-CH}_2}$	$\nu_{\text{Ar-NO}_2}$	$\nu_{\text{Ar-Cl}}$	$\nu_{\text{Ar-OCH}_3}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-S}}$
L ¹	1616	750	1558 1340	-	-	-	-
L ²	1612	740	-	1040	-	-	-
L ³	1612	776	-	1038	-	-	-
L ⁴	1603	758	-	1040	-	-	-
L ⁵	1612	750	-	-	1056	-	-
[Cu ₂ (L ¹)I ₂]	1600	761	1558 1340	-	-	480	-
[Cu ₂ (L ²)I ₂]	1587	750	-	1040	-	450	-
[Cu ₂ (L ³)I ₂]	1600	780	-	1030	-	420	-
[Cu ₂ (L ⁴)I ₂]	1584	758	-	1040	-	450	-
[Cu ₂ (L ⁵)I ₂]	1593	750	-	-	1058	450	-

جا به جایی شیمیایی لیگاند ها و کمپلکس های آنها در طیف ¹HNMR بر حسب ppm

ترکیب	-CH=N	-CH ₂ -S	H-Ar
L ¹	8/77	3/21	7/10-8/16
L ²	8/69	3/16	7/15-8/12
L ³	8/63	3/14	7/۱۰-۷/۶۴
L ⁴	8/74	3/17	7/16-8/14
L ⁵	۸/۷۱	3/14	7/02-7/99
[Cu ₂ (L ¹)I ₂]	8/99	3/15	7/34-8/22
[Cu ₂ (L ²)I ₂]	8/80	3/14	7/36-8/24
[Cu ₂ (L ³)I ₂]	-	-	-
[Cu ₂ (L ⁴)I ₂]	-	-	-
[Cu ₂ (L ⁵)I ₂]	-	-	-

- [1] K. Saberyan, M. Shamsipur, E. Zolfonoun, and M. Salavati-Niasari, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, 29, 1.
- [2] M. Y. Kadhum, *J. Basrah Res.* **2011**, 37, 2.
- [3] N.O. Mahmoodi, E. Asadollahi, N. Naseri, *Orient. J. Chem.* **2010**, 26, 1257.
- [4] A. A. Nagar, P. R. Patel, A. Dhobi, A. R. Bendale, N. N.Chugh, *Asian. J. curr. chem.* **2011**, 1, 2.
- [5] M. E. Mohamed, C. Y. Ishakb, H. I. Wahbi, *Chem. Sinica.* **2011**, 2, 133.
- [6] E. H. CORDEST, K. P. JENCKS, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2843.
- [7] L. M. Mascavage, J. Tierney, P. E. Sonnet, D. R. Dalton, *Arkivoc* **2010**, ٣, 278.
- [8] P. K. Panchal, M. N. Patel, *Pharm. Chem. J.* **2006**, 40, 10.
- [9] T. Taj, R. R. Kamble, T. Gireesh , B. V Badami, *J. Chem. Sci.* 2011, 123, 5.
- [10] S. Ershad, L. Sagathforoush, G. Karim-nezhad, S. Kangari, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2009**, 4, 846.
- [11] H. Kumar , R. P. Chaudhary, *Chem. Sinica.* **2010**, 1, 55.
- [12] H. H. Monfared, O. Pournalimardan, C. Janiak, *J. nature Res.* **2007**, 62, 717.
- [13] S. A. Patil, U. kumar, V. Kamble, P. S. Badami, *Pharm. Chem.* **2009**, 1, 210.
- [14] J. Kervinen, E. K. Jaffe, F. Stauffer, R. Neier, A. Wlodawer, A. Zdanov, *J. American Chem. Soc.* **2001**, 9, 9.
- [15] P. Otto, J. Ladik, K. Lakit, A. Szent-Gyorgyi, *Proc. Nati. Acad. Sci.* **1978**, 75 , 8.
- [16] R. Nair, A. Shah, S. Baluja, S. Chanda, *J. Serb. Chem. Soc.* **2006**, 71, 7.
- [17] R. S. Joseyphus, M. S. Nair, *Korean. Soc. Mycology* **2008**, 36, 2.
- [18] N. Raman, J. D. Raja, Sakthivel, *J. Chem. Sci.* **2007**, 119, 4.
- [19]C. R. Prakash, S. Raja, G. Saravanan, *Int. J. Pharm. & Pharm. Sci.* **2010**, 2, 4.
- [20] H. K. Mohammed, *J. Basrah Res.* **2011**, 37, 4.

- [21] N. Raman, R. Jeyamurugan, J. Jeyasekaran, *J. Iran. Chem. Res* **2010**, 3, 83.
- [22] M. Jesmin, M. M. Ali and J. A. Khanam, *Thai J. Pharm. Sci.* **2010**, 34, 20.
- [23] A. R. Patil, K. J. Donde, S. S. Raut, V. R. Patil, R. S. Lokhande, *J. Pharm. Res.* **2011**, 4, 7.
- [24] E. Hadjoudis, I. Moustakali-Mavridis, F. Milia, J. Seliger, R. Blinc, V. Zegar, *Bull. Mag. Resonance* **1984**, 6, 3.
- [25] S. A. Sallam, M. I. Ayad, *J. Korean Chem. Soc.* **2003**, 47, 3.
- [26] S. kasselouri, *J. Coord. Chem.* 1998, 44, 1.
- [27] M. P. Hill, E. C. Carroll, M. D. Toney, D. S. Larsen, *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 5867.
- [28] S. Kumar, D. N. Dhar, P. N. Sexena, *J. Sci. Industrial Res.* **2009**, 68, 181.
- [29] M. Tsiouri, K. Skorda, C. Papadimitriou, Y. Li, J. Derek Woollins, John C. Plakatouras, *Bio inorg. Chem. Appl.* **2010**, 2010, 7.
- [30] R.-M. Wang, N.-P. He, P.-F. Song, Y.-F. He, L. Ding, Z. Lei, *Pure Appl. Chem.* **2009**, 81, 12.
- [31] T.D. Thangadurai, S.-K. Ihm, *J. Ind. Eng. Chem.* **2003**, 9, 5.
- [32] V. B. Sharma, S. L. Jain, B. Sain, *J. Molec. Catal.* **2004**, 212, 55.
- [33] R. I. Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, S. T. Patel, R. V. Jasra, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 2915.
- [34] K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1420.
- [35] W. J. Xu, J. H. Hong, H.-K. Han, J. S. Kang, W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, 32, 7.
- [36] M. N. Ibrahim, S. E. A. Sharif, *E. J. Chem.* **2007**, 4, 4.
- [37] J. Heberle, D. Oesterhelt, N. A. Dencher, *Embo J.* **1993**, 12, 10.
- [38] J. H. Pandya, M.K.Shah, *J. Ind. Council Chem.* **2009**, 26, 2.
- [39] P. E. Aranha, M. P. Dos Santos, S. Romera, E. R. Dockal, *Polyhedron* **2006**, 11, 5.

- [40] C. G. Densmore, H. Wheeler, R. Cohenour, T. W. Robison, D. Hasam, B. J. Cordova, P. C. Stark, E. N. Fuller, O. Charles, J. Cook, O. Holly, A. Weber, *Org. Res. Develope.* **2007**, 11, 996.
- [41] R. D. Cannon, B. Chiswell, L. M. Venanzi, *Inorg. Phys. Theor.* **1967**, 1277.
- [42] B. S. Chhikara, N. Kumar, V. Tendon, A. K. Mishra, *BioOrg. Med. Chem.* 2005, 13, 4713.
- [43] S. Chandra, R. Kumar, *Transition. Met. Chem.* **2004**, 29, 269.
- [44] M. S. Niasari, *Transition. Met. Chem.* **2008**, 33, 443.
- [45] P. K. Dharaa, B. Dasa, J. Lob, P. Chattopadhyay, *Appl. Radiation. Isotopes.* **2005**, 62, 729.
- [46] G. Mukherjee, S. pal, S. N. poddar, k dey, *proc. Ind. acad. Sci.* **1993**, 105, 1.
- [47] B. C. Mondal, A. K. Das, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 477, 73.
- [48] A. Sahana, A. S. Mandal, A. Banerjee, S. Guha, S. K. Mukhopadhyay, D. Das, *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 2.
- [49] G. Mukherjee, S. N. Poddar, K. Choudhury, K. Dey, *Transition. Met. Chem.* **1988**, 13, 58.
- [50] S. Sarkar, K. Dey, *Spectro chimica. Acta.* **2005**, 62, 383.
- [51] J. K. Nag, S. Pal, C. Sinha, *Trans. Met. Chem.* **2001**, 26, 237.
- [52] G. Rajsekhar, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Inorg. Chem. Comm.* 2002, 5, 9.
- [53] M. Morshedi, M. Amirnasr, S. Triki, A. D. Khalaji, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 342, 1637.
- [54] E. K. Beloglazkina, A. G. Majouga, A. A. Moiseeva, I. V. Yudin, F. S. Moiseev, O. I. Shmatova, N. V. Zyk, *Russ. Chem. Bull.* **2008**, 57, 2.
- [55] P. K. Dhara, B. Das, Jem-Mau Lo, P. Chattopadhyay, *Appl. Rad. Isotope.* **2005**, 62, 729.
- [56] M. R. Islami, Fouziyeh Mollazehi, Alireza Badiei, Hassan Sheibani, *Arkivok* 2005, 25.
- [57] S. K. Nag, S. Pal, C. Sinha, *transition. Met. Chem.* **2001**, 26, 237.

- [58] W. T. Gao, Z. Zheng, *Molecules* **2003**, 8, 788.
- [59] P. Chattopadhyay, C. Sinha, S. B. Choudhury, A. Chkravorty, *J. organomet. Chem.* **1992**, 427, 111.
- [60] p. Chattopadhyay, M. K. Nayak, S.P. Bhattacharyya, C. Sinha , *polyhedron* **1997**, 16, 1291.
- [61] N. B. Patel, J.C. Patel, *Arab. J. Chem.* **2011**, 4, 403.
- [62] S. Chandra, K. Qanungo, S. K. Sharma, *Spectro. Chimica. Acta. A* **2011**, 79, 1326.
- [63] پاویا. 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.
- [64] P. Chattopadhyay, C. Sinha, *Indian J. Chem. A* **1996**, 35, 523.
- [65] S. Chandra, L. K. Gupta, *Sangeetika, Spectro Chim. Acta. A* **2005**, 62, 453.
- [66] H. Karaer, I. E. Gumrukcuoglu, *Turk. J. Chem.* **1999**, **23**, 67.
- [67] N. A. Negm , N. G. Kandile, M. A. Mohamad, *J. Surfac Deterg.* **2011**, 14, 324.

Synthesis, characterization and properties of Schiff base complexes derived from 2-aminothiophenol

Abstract

In this study five ligands have been prepared from the reaction of 1,2-bis(2-aminothiophenyl) ethane with substituted Benzaldehyde in ethanol solution, then Cu(I) complex of each ligand have been synthesized in acetonitrile. Characterization of these ligands and complexes have been carried out by elemental analysis, conductivity measurements, IR, ¹HNMR, ¹³CNMR, ICP and Mass spectrometry. These ligands as tetradentate containing atoms (N, S), coordinate to the transition metal ions and form stable complexes.

Key words: Benzaldehyde, 2-Aminothiophenol, 1,2-bis(2-aminothiophenyl) ethane, 2-nitro Benzaldehyde, Spectroscopy, Cu(I) Metal ions, Tetradentate ligand



Shahrood University of technology
Faculty of chemistry

**Synthesis, characterization and properties of Schiff base
complexes derived from 2-aminothiophenol**

S. H. Noori

Supervisor:
Dr. E. Soleimani

Advisor:
Dr. S. A. N. Taheri

January 2012